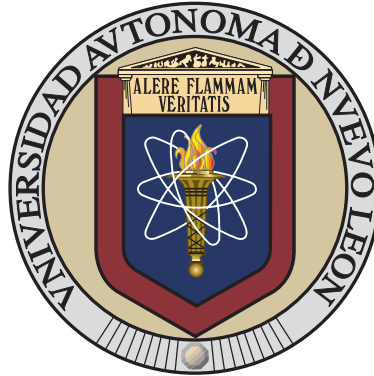


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO  
DE POLIETILENGLICOL (PEG)-GELATINA DE PIEL BOVINA-  
MICROCELULOSA (MCC) CON POTENCIAL APLICACIÓN EN  
IMPRESIÓN 3D**

Por:

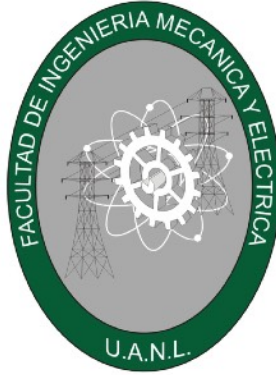
**Ing. YESSICA MARLEN ARROYO MAYORGA**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON  
ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

San Nicolás de los Garza, Nuevo León

Octubre 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO  
DE POLIETILENGLICOL (PEG)-GELATINA DE PIEL BOVINA-  
MICROCELULOSA (MCC) CON POTENCIAL APLICACIÓN EN  
IMPRESIÓN 3D**

Por:

**Ing. YESSICA MARLEN ARROYO MAYORGA**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON  
ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica**  
**Posgrado**

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Síntesis y caracterización de material compuesto de polietilenglicol (PRG)-gelatina de piel bovina-microcelulosa (MCC) con potencial aplicación en impresión 3D.”, realizada por la estudiante Yessica Marlen Arroyo Mayorga, con número de matrícula 1649482, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

**El Comité de Evaluación de Tesis**

Dra. Patricia del Carmen Zambrano Robledo  
Director


Dr. Ulises Matías García Pérez  
Co-Director

Dra. Sofía Vázquez Rodríguez  
Revisor

Dra. Beatriz Cristina López Walle  
Revisor

Dr. Rodrigo Puente Ornelas  
Revisor

Vo.Bo.

  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4658

Ciudad Universitaria, a 17 de abril de 2026

# Dedicatoria

---

*A Petra Ávalos Alvarado (†), quien fue más que una figura materna, mostrándome que el bien ser va más allá de una imagen.*

*A Héctor A. Lozano, por el gran amor incondicional que siempre me entrega, por ser mi familia.*

*A Sansa, Malú(†), Machi y Chelo, por su compañía y siempre recibirme con alegría, mostrándome lo simple de la vida.*

*A Dios, quien ha puesto frente a mí cada circunstancia y cada persona, y de la cuales he aprendido más de lo esperado.*

# Agradecimientos

---

A mi compañero de vida, Héctor A. Lozano, por motivarme, brindarme su apoyo incondicional y acompañamiento durante el desarrollo de este trabajo, te amo.

A mi padre, Juan Javier Arroyo Ávalos, por su apoyo que de alguna manera me permitió llegar hasta aquí, por los buenos momentos compartidos.

A Hiram Alonso López, por sus enseñanzas y sus muestras de apoyo siempre, gracias.

A mi asesora, la Dra. Patricia Del Carmen Zambrano Robledo, por brindarme su asesoramiento y todo el apoyo necesario para culminar este trabajo, por confiar en mí y permitirme trabajar en este tema.

A la Dra. Sofía Vazquez Rodriguez, el Dr. Ulises Matías García Pérez y la Dra. Beatriz López Walle por el apoyo brindado durante la etapa de caracterización, compartir su conocimiento y el tiempo dedicado.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León, su compromiso con la excelencia educativa y la innovación en ingeniería ha sido fundamental para mi crecimiento profesional y personal.

Al SECIHTI por su gran apoyo al otorgarme la beca y hacer posible el cumplimiento de este trabajo de investigación.

# Resumen

---

En este proyecto de investigación se desarrolló y caracterizó un material polimérico compuesto, diseñado para su procesamiento en forma de filamento, con potencial aplicación en el área de la manufactura aditiva mediante la tecnología de modelado por deposición fundida (FDM). El material se compone de un polímero sintético (polietilenglicol de peso molecular 4000, PEG4000), una proteína (gelatina de piel bovina, tipo B) y un polisacárido (celulosa microcristalina). Estos materiales fueron seleccionados por su biocompatibilidad, procesabilidad térmica y capacidad de formar estructuras híbridas funcionales. El material resultante presenta adecuada viscosidad para su extrusión, estabilidad térmica dentro del rango de procesamiento y resistencia mecánica suficiente para su manipulación.

El desarrollo de este material surge de la necesidad de obtener una alternativa procesable mediante impresión 3D que permita ofrecer soluciones rápidas y personalizadas en el ámbito biomédico. Su formulación parte de materiales biocompatibles ampliamente utilizados en aplicaciones médicas, los cuales, además de ser de fácil acceso, son una opción más económica en comparación con los materiales metálicos que comúnmente se utilizan.

Se establece un sistema con 74% de PEG4000, 25% de gelatina y 1% de celulosa microcristalina. Para promover la interacción molecular entre los componentes, se utiliza un medio de agua bidestilada/alcohol. La metodología experimental incluyó la caracterización térmica mediante las técnicas de

análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC); química, utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR); reológica, empleando reometría rotacional; y morfológica, utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM). Esto se aplica a los materiales individuales y al material compuesto en dos versiones: hidratado y deshidratado.

Los análisis térmicos permitieron identificar los rangos de descomposición para los componentes y definir la temperatura adecuada para el procesamiento del compuesto, identificando la fusión del PEG4000 como el principal evento relevante para su manipulación. Mediante el análisis reológico, se observó un comportamiento pseudoplástico del material compuesto, con una disminución aproximada del 60% en la viscosidad al incrementar la temperatura de 45 °C a 60 °C, y una reducción adicional conforme aumenta la tasa de corte. Esto facilitó la determinación de un rango óptimo de extrusión entre 60 y 90 °C. La incorporación de los tres componentes se verificó con el análisis FTIR; los resultados no muestran evidencia de reacciones químicas. Las micrografías superficiales de SEM indican mayor homogeneidad del material al ser deshidratado.

Finalmente, el material fue procesado mediante un extrusor de filamentos modelo EX2 de la marca Filabot, utilizando los parámetros experimentales derivados de la etapa de caracterización. Los resultados demostraron que el material desarrollado es adecuado para su extrusión en forma de filamento.

# Contenido

---

<i>Lista de figuras</i> .....	8
<i>Lista de tablas</i> .....	10
<b>Introducción</b> .....	<b>11</b>
<b>Capítulo I Estado del arte</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1 Materiales en aplicaciones biomédicas</b> .....	<b>16</b>
1.1.1 Biomateriales .....	16
1.1.2 Polietilenglicol (PEG) .....	17
1.1.3 Gelatina de piel bovina .....	19
1.1.4 Celulosa microcristalina (MCC) .....	20
1.1.5 Interacciones entre PEG4000, proteínas y polisacáridos.....	22
<b>1.2 Manufactura aditiva</b> .....	<b>24</b>
1.2.1 Tecnología de modelado por deposición fundida (FDM).....	25
1.2.2 Extrusión de polímeros .....	28
<b>1.3 Hipótesis</b> .....	<b>31</b>
<b>1.4 Objetivo general</b> .....	<b>31</b>
<b>1.5 Objetivos específicos</b> .....	<b>31</b>
<b>Capítulo II Metodología experimental</b> .....	<b>32</b>

<b>2.1 Materiales</b> .....	<b>34</b>
<b>2.2 Caracterización inicial</b> .....	<b>35</b>
2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	35
2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	36
2.2.3 Análisis de viscosidad .....	37
2.2.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (ATR-FTIR) de reflectancia total atenuada .....	38
<b>2.3 Síntesis del material compuesto</b> .....	<b>39</b>
2.3.1 Pesaje de sustancias .....	39
2.3.2 Tratamiento de la celulosa microcristalina.....	40
2.3.3 Preparación del gel .....	41
2.3.4 Preparación del compuesto .....	42
<b>2.4 Caracterización del compuesto</b> .....	<b>44</b>
2.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	44
2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	44
2.4.3 Análisis de viscosidad .....	45
2.4.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (ATR-FTIR) de reflectancia total atenuada .....	45
2.4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	46
<b>2.5 Procesamiento del material compuesto</b> .....	<b>47</b>

<b>Capítulo III Resultados .....</b>	<b>48</b>
<b>3.1 Caracterización térmica.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2 Caracterización reológica .....</b>	<b>60</b>
<b>3.3 Caracterización estructural.....</b>	<b>63</b>
<b>3.2 Caracterización morfológica .....</b>	<b>69</b>
<b>3.3 Extrusión del material compuesto .....</b>	<b>72</b>
<b>Conclusiones .....</b>	<b>75</b>
<b>Recomendaciones .....</b>	<b>76</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>77</b>

# *Lista de figuras*

---

Figura 1. Estructura química del polietilenglicol (PEG).....	17
Figura 2. Estructura química de la gelatina de piel bovina. ....	19
Figura 3. Estructura química de la celulosa microcristalina. ....	20
Figura 4. Esquema del proceso de modelado por deposición fundida (FDM). ....	27
Figura 5. Esquema de un extrusor de tornillo [36]. ....	28
Figura 6. Geometría de un tornillo de extrusión. ....	29
Figura 7. Diagrama representativo de la metodología experimental. ....	33
Figura 8. Materiales utilizados: polietilenglicol 4000, gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina (de izquierda a derecha).....	34
Figura 9. Equipo STA PT 1600 de LINSEIS.....	35
Figura 10. Equipo DSC Diamond de Perkin Elmer. ....	36
Figura 11. Viscosímetro DVNext de BROOKFIELD METEK. ....	37
Figura 12. Espectrofotómetro infrarrojo IRPrestige-21 de Shimadzu.....	38
Figura 13. Balanza analítica de laboratorio Explorer de OHAUS. ....	39
Figura 14. Dispositivo ultrasónico VWR Scientific Aquasonic 75T. ....	40
Figura 15. Dispersión de la celulosa microcristalina. ....	40
Figura 16. Preparación del gel. ....	41
Figura 17. Preparación del material compuesto PEG-Gel-MCC.....	42
Figura 18. Equipo deshidratador Hamilton Beach.....	43
Figura 19. Reómetro rotacional Physica MCR301 de Anton Paar.....	45
Figura 20. Microscopio electrónico de barrido modelo Sigma 300 de ZEISS. ....	46
Figura 21. Extrusora de filamentos modelo EX2 de Filabot. ....	47
Figura 22. Termograma TGA de los materiales iniciales.....	49

Figura 23. Termograma TGA-DTG del PEG 4000. ....	50
Figura 24. Termograma TGA-DTG de la celulosa microcristalina. ....	51
Figura 25. Termograma TGA-DTG de la gelatina. ....	52
Figura 26. Termograma TGA del MC y del MCD. ....	54
Figura 27. Termograma TGA-DTG del MC y del MCD. ....	55
Figura 28. Termograma DSC del polietilenglicol 4000 (PEG4000). ....	57
Figura 29. Termograma DSC del material compuesto deshidratado (MCD). ....	58
Figura 30. Reograma de viscosidad del polietilenglicol 4000. ....	60
Figura 31. Reograma de viscosidad del material compuesto deshidratado. ....	61
Figura 32. Espectros infrarrojos de materiales individuales. ....	64
Figura 33. Espectros infrarrojos de materiales individuales y material compuesto. ....	66
Figura 34. Micrografías superficiales del material compuesto hidratado. ....	69
Figura 35. Micrografías superficiales del material compuesto deshidratado. ....	70
Figura 36. Filamento obtenido de material compuesto deshidratado. ....	74

## ***Lista de tablas***

---

Tabla I. Comportamiento de un sistema polímero/proteína/polisacárido. ....	22
Tabla II. Rangos de temperatura de descomposición y pérdida en peso de los materiales iniciales .....	53
Tabla III. Rangos de temperatura de descomposición y pérdida en peso de muestras de material compuesto. ....	56
Tabla IV. Asignación de bandas características y tipos de vibración. ....	63

# Introducción

---

La salud humana frecuentemente es afectada debido a lesiones, enfermedades, degeneración y deterioro del sistema musculoesquelético. Estas condiciones no sólo son atribuidas a los efectos del envejecimiento, sino que son circunstancias atemporales para los seres humanos que disminuyen la calidad de vida. El sistema musculoesquelético proporciona el soporte estructural que permite la movilidad del cuerpo humano. Está constituido por los huesos, músculos, articulaciones, ligamentos, cartílago, tendones y otros tejidos conectivos. Durante el tratamiento de lesiones de tamaño crítico del sistema musculoesquelético, es posible encontrar escenarios donde la autorregeneración del tejido es ineficiente, lo que presenta desafíos en los tratamientos clínicos tradicionales [1].

La ingeniería de tejidos es un área interdisciplinaria que involucra la ciencia e ingeniería de los materiales y las ciencias de la vida. Surge como alternativa brindando estrategias de terapia regenerativa personalizadas, basadas en el diseño y fabricación de andamios porosos que proporcionan señales bioquímicas y físicas a las células con el objetivo de construir tejidos nuevos y funcionales. En esencia, este enfoque moderno actúa como una plantilla provisional para guiar el crecimiento del tejido [2].

Los andamios porosos son considerados dispositivos biomédicos; la elección del material y el método de fabricación durante el desarrollo de estas estructuras son factores determinantes que influyen en las propiedades finales y la funcionalidad [3]. En este contexto, las tecnologías de manufactura aditiva,

particularmente la impresión 3D, han adquirido gran relevancia, ya que permiten la producción de andamios con geometrías controladas, alta reproducibilidad y estructuras personalizadas.

En el área de ingeniería de tejidos lo ideal es el uso de biomateriales, los cuales difieren según la aplicación. Trabajos recientes reportan la fabricación de andamios porosos e implantes biomédicos a partir de una gran variedad de materiales como biometálicos, biopolímeros, biocerámicos y biocompuestos. Sin embargo, un desafío es el diseño de estructuras que simulen el microambiente nativo y las funciones del tejido. Idealmente, los materiales deben ser biocompatibles, bioactivos, biodegradables y osteoconductores, en el caso de ser empleados en ingeniería de tejidos óseos [4].

Las aleaciones de titanio, aleaciones de cobalto (Co-Cr), aleaciones de níquel y titanio, aleaciones de metales biodegradables (Fe, Mg, Zn), el acero inoxidable (316L) y el vidrio metálico a granel (BMG) son frecuentemente utilizadas para fabricar implantes óseos, sobre todo en andamios para tratar defectos óseos en la tibia, fémur, cráneo y mandíbula [5]. Estas aplicaciones se deben a sus excelentes propiedades mecánicas, resistencia al desgaste y a la corrosión. Considerando además, su buena biocompatibilidad y osteointegración. No obstante, existen situaciones que han puesto en duda el uso de implantes metálicos, como la liberación de iones de la superficie metálica, el apantallamiento de esfuerzos, la reactividad de la superficie metálica con enzimas y condiciones que generan riesgos de respuesta inflamatoria en la zona del implante [6]. Estos antecedentes han sido el motivo del desarrollo de

investigaciones enfocadas al reemplazo de metales a través del uso de materiales poliméricos.

La principal desventaja de algunos polímeros es su bajo desempeño mecánico. Una estrategia que permite atacar las limitaciones de un material individual es mediante el desarrollo de materiales compuestos que surgen de la combinación de polímeros, cerámicos, metales, polímeros naturales como las proteínas y polisacáridos. En relación con esta temática, la literatura científica actual destaca el potencial de sistemas híbridos de proteínas/polisacáridos/polímeros sintéticos [7]. La principal característica de estos sistemas es su tendencia a formar hidrogeles.

Existe una amplia variedad de materiales utilizados para impresión 3D, desde polímeros de origen biológico hasta termoplásticos de alto desempeño. Sin embargo, actualmente se limita a la impresión de polímeros puros y solo a un pequeño número de materiales compuestos. Usualmente los polímeros puros no cumplen con las características que los hace funcionales. Por lo que, hay una necesidad clara y presente de compuestos de matriz de polímero que se puedan imprimir en 3D para satisfacer las necesidades urgentes y emergentes en áreas como la ingeniería de tejidos.

El polietilenglicol 40000 (PEG4000) es un polímero sintético generalmente utilizado en diversos productos farmacéuticos, principalmente empleado como agente ligante y formador de hidrogeles. Actualmente, es objeto de estudio en diversas investigaciones relacionadas con el área biomédica, debido a su biocompatibilidad. En el mercado es posible encontrar distintas formulaciones

de PEG, las cuales varían el peso molecular que puede ser bajo, medio y alto. Esto se relaciona con la presentación, por lo que puede ser líquido o un sólido quebradizo a temperatura ambiente. Su uso como matriz en materiales compuestos es limitado: al ser un polímero sintético, puede tener baja actividad biológica, por lo que es necesario incorporar otros materiales que permitan inducir la proliferación celular. Además, el polietilenglicol carece de las propiedades que permiten a un material su procesamiento mediante extrusión para formar un filamento. Entonces, ¿cómo inducir la estabilidad mecánica que permite la extrusión del PEG4000?

Esta investigación propone el desarrollo de un material compuesto basado en una matriz de polietilenglicol con la incorporación de gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina. La gelatina de piel bovina tiene la capacidad de inducir la proliferación celular, por lo que comúnmente se utiliza en conjunto con polímeros sintéticos como el polietilenglicol y, en el caso de la celulosa microcristalina, esta se clasifica como un polímero orgánico empleado como material de refuerzo y soporte en matrices poliméricas sintéticas.

El propósito es obtener un material con capacidad de ser extruido para formar un filamento que pueda utilizarse en impresión 3D para dispositivos biomédicos, como andamios en ingeniería de tejidos y prótesis.

Este capítulo ha permitido contextualizar el problema e identificar el problema científico. A continuación, se presenta el capítulo del Estado del arte, donde se analizan los trabajos previos y fundamentos teóricos que orientan el desarrollo del material propuesto.

# Capítulo I Estado del arte

---

En este capítulo se presenta una reseña sobre la información científica y tecnológica más relevante, obtenida durante la revisión de literatura.

El tema inicial es el uso de materiales en aplicaciones biomédicas, la evolución de los biomateriales y su papel en la fabricación de dispositivos implantables o de soporte biológico. Esta sección toca tres puntos importantes: propiedades, ventajas y limitaciones de los materiales base utilizados en este proyecto.

Posteriormente, se abordan conceptos generales sobre materiales compuestos e interacciones moleculares involucradas en la estabilidad, procesabilidad y alcance de un sistema compuesto de PEG4000, una proteína (como la gelatina) y un polisacárido (como la MCC).

El siguiente apartado destaca la manufactura aditiva y la tecnología de modelado por deposición fundida (FDM) como herramienta versátil para la fabricación de estructuras tridimensionales. Además, se describe el proceso de extrusión de polímeros, el cual constituye una etapa crítica en el procesamiento de un material en forma de filamento para su posterior impresión.

Finalmente, se presenta la ecuación para calcular la tasa de corte, la cual incorpora parámetros del equipo extrusor y permite correlacionar las propiedades reológicas con las condiciones reales de procesamiento.

## **1.1 Materiales en aplicaciones biomédicas**

### **1.1.1 Biomateriales**

Los biomateriales constituyen una clase fundamental de materiales diseñados para interactuar con sistemas biológicos, ya sea con fines terapéuticos, diagnósticos o de soporte estructural.

La transformación actual de la medicina y la atención médica es el resultado del avance significativo en el desarrollo de biomateriales. Algunos ejemplos de sofisticados dispositivos médicos son los stents, sistemas de administración de medicamentos personalizados e injertos a medida. Los biomateriales son elementos de ingeniería utilizados generalmente en aplicaciones biomédicas y caracterizados por su excelente capacidad de interacción con los sistemas biológicos. Su carácter funcional es atribuido a las propiedades mecánicas, físicas y de biocompatibilidad, las cuales determinan la idoneidad y su eficacia en diversas aplicaciones.

Las propiedades mecánicas permiten predecir el comportamiento de un biomaterial cuando se encuentra sometido a diversas tensiones dentro del cuerpo humano. Las propiedades físicas engloban características estructurales y de textura, aspectos relevantes para su integración en sistemas biológicos. La resistencia y la porosidad establecen la capacidad del material para absorber energía sin fracturarse [8]. El equilibrio entre las propiedades mecánicas, físicas y químicas es indispensable en el avance de la medicina regenerativa.

Dentro de la clasificación de biomateriales utilizados para la fabricación de estructuras, los polímeros procedentes de fuentes renovables naturales se

destacan debido a la versatilidad de propiedades que pueden alcanzar. Entre estos materiales se encuentran algunos poliésteres sintéticos como el ácido poliláctico (PLA), polisacáridos como el ácido hialurónico, el alginato, la celulosa, el quitosano y, ciertos polipéptidos como el colágeno, la gelatina de piel bovina y la fibroína [9]. Algunos polímeros sintéticos como el polietilenglicol, cumplen las características que les permiten clasificarse como biomateriales.

En este proyecto, se emplearon tres materiales con reconocidas aplicaciones en el ámbito biomédico: polietilenglicol (PEG4000), gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina (MCC). Cada uno de ellos aporta características particulares que permiten diseñar una matriz compuesta capaz de ser procesada mediante técnicas de manufactura aditiva. En las siguientes secciones se describen algunas de sus propiedades, estructura molecular, mecanismos de interacción y ventajas como parte de un sistema compuesto.

### 1.1.2 Polietilenglicol (PEG)

El polietilenglicol 4000 (PEG4000) es clasificado como un biomaterial sintético. Es un polímero lineal compuesto por unidades repetitivas de óxido de etileno, su estructura química se representa en la Figura 1.

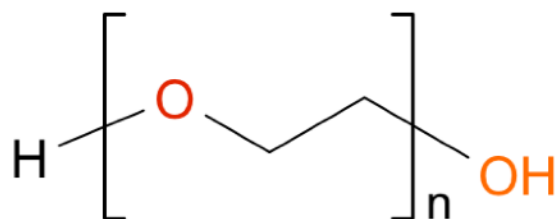


Figura 1. Estructura química del polietilenglicol (PEG).

Los grupos hidroxilo (-OH) presentes en los extremos le brindan la capacidad de interaccionar química y físicamente con otras sustancias. Esto además, lo caracteriza como un material hidrófilo [10].

La biocompatibilidad y baja inmunogenicidad del PEG han favorecido su uso en aplicaciones farmacéuticas y biomédicas; especialmente en el área de ingeniería de tejidos blandos y cartílagos. En la mayoría de los países, este material fue aprobado para administración intravenosa, oral y dérmica en humanos [11]. Una propiedad interesante del PEG es su tendencia a formar hidrogeles. Otras propiedades son su capacidad para dispersar y al mismo tiempo funcionar como un agente ligante, esto permite su uso potencial como lubricante durante la fabricación de cosméticos [12].

La escasa actividad biológica en biomateriales sintéticos se ha convertido en una desventaja. Una estrategia utilizada para minimizar este problema es la modificación y combinación de biomateriales sintéticos con polímeros y otras sustancias naturales. En [13] se reporta el potencial de un hidrogel compuesto de quitosano/gelatina/PEG al incorporar una nanoemulsión de sulforafano y ácido tánico, dos sustancias de origen natural. La principal aplicación es en tratamientos de defectos del cartílago articular. Los resultados mostraron mejoría en la degradación, la capacidad de hinchazón, la hidrofiliidad y la elasticidad. Además, la regeneración de cartílago e integración tisular fueron superiores con la adición de las sustancias naturales. Este trabajo permite conocer las propiedades que aporta la gelatina al incorporarse con otros materiales, en especial con el PEG.

### 1.1.3 Gelatina de piel bovina

La gelatina es un polímero natural de tipo polipéptido, su estructura química está representada en la Figura 2.

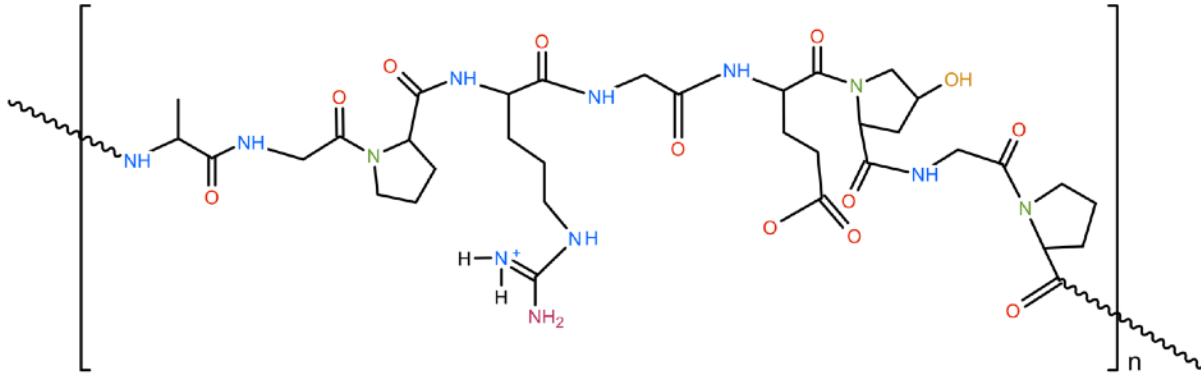


Figura 2. Estructura química de la gelatina de piel bovina.

Una de sus características es que carece de antigenicidad, esto permite su uso en aplicaciones dentro de la industria farmacéutica, alimentaria y cosmética. Este material se obtiene a partir de la hidrólisis parcial del colágeno natural derivado de distintas fuentes de animales (piel, huesos y tejido conectivo). Durante el proceso productivo, la materia prima es tratada con ácido diluido para obtener gelatina de tipo A (generalmente derivada de la piel de cerdo); en cambio, cuando el tratamiento es mediante álcali se obtiene gelatina de tipo B. La diferencia entre estos dos tipos de gelatina son sus propiedades químicas y físicas [14].

La biocompatibilidad y biodegradabilidad de la gelatina al interior del espacio fisiológico del cuerpo, así como su capacidad para inducir una adecuada adhesión, proliferación y migración celular, ha permitido el desarrollo de investigaciones en el campo de la ingeniería de tejidos óseos. Su principal

desventaja es el desempeño mecánico, por lo que este material se combina con diversos polímeros sintéticos, naturales y materiales inorgánicos con el objetivo de lograr el efecto sinérgico entre sus propiedades mecánicas y el complejo proceso fisiológico de reparación ósea [15].

La gelatina ha sido ampliamente estudiada debido a sus diversas aplicaciones, particularmente en el sector biomédico, donde se emplea como biomaterial para la fabricación de sistemas de administración de fármacos. Asimismo, se han desarrollado nanopartículas (NP) de gelatina utilizadas como portadoras de medicamentos con liberación dirigida hacia tejidos afectados por enfermedades como cáncer, tuberculosis e infección por VIH [16].

#### 1.1.4 Celulosa microcristalina (MCC)

La celulosa es un polímero orgánico obtenido de fuentes vegetales, animales y residuos agrícolas. La estructura química, representada en la Figura 3, muestra la presencia de grupos hidroxilo ( $-OH$ ). Estos grupos forman enlaces de hidrógeno y estabilizan la estructura.

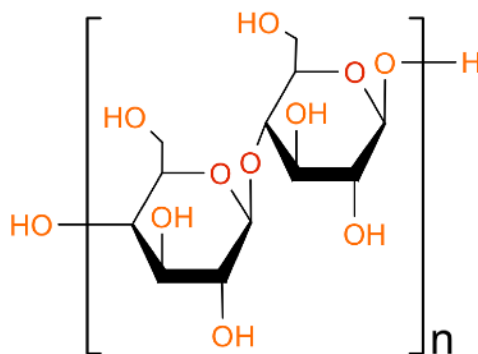


Figura 3. Estructura química de la celulosa microcristalina.

Este material es el componente principal en las paredes de las células vegetales, ayudando a las plantas a mantenerse rígidas y erguidas. Las micro y nanocelulosa poseen una degradabilidad única. Son un excelente biorelleno para matrices poliméricas sintéticas y naturales. Es un material biocompatible con propiedades no tóxicas, esto lo hace ideal para ser utilizado como aglutinante y aditivo de refuerzo en aplicaciones de ingeniería de tejidos, médicas y de injertos vasculares [17]. Sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y biológicas únicas ofrecen atractivas ventajas sobre los materiales poliméricos sintéticos.

La celulosa ha sido empleada como material de soporte en ingeniería de tejidos debido a sus propiedades estructurales y biocompatibles. La celulosa microcristalina (MCC) se ha utilizado como aditivo de relleno en matrices de policaprolactona con el objetivo de obtener materiales compuestos procesables mediante técnicas de fabricación aditiva [18]. Se ha reportado que a concentraciones bajas (2-5 % en peso) la MCC genera un efecto de refuerzo asociado con un incremento en la cristalinidad del sistema. Su incorporación mejora las propiedades mecánicas y favorece la proliferación celular. Asimismo, los valores de módulo de compresión, tamaño de poro y densidad aparente de las estructuras obtenidas resultan comparables a los del hueso esponjoso natural.

### 1.1.5 Interacciones entre PEG4000, proteínas y polisacáridos

Un material compuesto se define como un nuevo tipo de material que resulta de la combinación física de dos o más materiales, los cuales se conocen como fases o componentes. Los componentes individuales conservan sus propiedades y, el material compuesto tiene propiedades específicas mejoradas o nuevas. En general, los materiales compuestos están formados por un material específico de relleno que a su vez actúa como refuerzo, y una sustancia aglomerante con el propósito de obtener las características y propiedades deseadas. Los componentes, al no disolverse entre sí, pueden ser identificados físicamente [19].

La Tabla I resume el comportamiento esperado de los componentes en un compuesto de PEG4000, gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina [20].

**Tabla I. Comportamiento de un sistema polímero/proteína/polisacárido.**

<b>Componente</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Aporte</b>
<b>PEG4000</b>	Polímero sintético	Actúa como una matriz o componente continuo.
<b>Gelatina de piel bovina (Tipo B)</b>	Proteína	Agrega funcionalidad biológica, como bioactividad o capacidad de interacción específica.
<b>Celulosa microcristalina</b>	Polisacárido	Relleno o elemento que modifica las propiedades mecánicas, térmicas o funcionales.

Los materiales pueden interactuar formando una mezcla unida físicamente, en este caso no hay presencia de enlaces químicos entre ellos y la mezcla se

clasifica como un material compuesto físico. Sin embargo, cuando existe formación de enlaces químicos debido a una reacción de reticulación o funcionalización [21], el material se considera un compuesto híbrido o un hidrogel funcional. La clasificación es definida dependiendo de la estructura final y las propiedades obtenidas.

Cuando el PEG4000 es mezclado con una proteína como la gelatina de piel bovina y un polisacárido como celulosa microcristalina en un medio acuoso o en agua/alcohol, se generan interacciones que producen el entrelazamiento estructural. Estas interacciones pueden ser de tipo [22], [23]:

- Puentes de hidrógeno

Los grupos hidroxilo (-OH) contenidos en el PEG forman enlaces de hidrógeno con los grupos amida (-CONH-) o grupos carboxilo (-COOH) presentes en las cadenas laterales de los aminoácidos de la gelatina. Esta interacción también se presenta entre los grupos hidroxilo (-OH) de la celulosa microcristalina, formando una red parcialmente estable.

- Interacciones hidrófobas

Los grupos -CH<sub>2</sub> contenidos en el PEG se consideran regiones hidrófobas que interaccionan con los dominios hidrófobos de la gelatina; esto promueve el autoensamblaje y entrelazamiento parcial.

- Cambios conformacionales

El PEG estabiliza las estructuras secundarias de la gelatina, consecuencia de la reducción de interacciones proteína-proteína mediante exclusión

volumétrica. El uso de agua y alcohol como solventes o medio para inducir la interacción entre los tres componentes, favorece de la siguiente manera:

- Agua

El medio acuoso favorece las interacciones hidrófilas y la formación de puentes de hidrógeno entre el PEG, la gelatina y la celulosa microcristalina. Además, permite la organización estructural tridimensional del sistema [24].

- Alcohol

Actúa como modulador de las interacciones, reduciendo la solubilidad de la gelatina. Promueve la precipitación parcial o autoensamblaje en presencia del PEG. Además, las interacciones hidrófobas entre los componentes se ven favorecidas, esto incrementa el entrelazamiento físico [25].

En conjunto, estas interacciones determinan las propiedades finales del material y su potencial en aplicaciones biomédicas; sin embargo, su funcionalidad depende también del método de fabricación empleado. En el siguiente apartado se aborda la manufactura aditiva como una estrategia clave para la obtención de estructuras con geometrías y propiedades controladas.

## **1.2 Manufactura aditiva**

La manufactura aditiva (AM) engloba una serie de técnicas de fabricación, las cuales se fundamentan en la deposición capa por capa de material. La eliminación de material es mínima o casi nula, por lo que los procesos basados en AM tienen un enfoque sostenible. Los polímeros y sus compuestos son

materiales de mayor uso en los procesos de manufactura aditiva con aplicaciones que incluyen la ingeniería biomédica [26].

De acuerdo con la American Society for Testing and Materials (ASTM) International, la estereolitografía (SLA), la sinterización selectiva por láser (SLS) y los procesos basados en la extrusión de material como el modelado por deposición fundida (FDM) son técnicas incluidas en los procesos de manufactura aditiva. El principio de trabajo y la forma del material base que puede suministrarse, como filamentos, tintas de polímero viscoso, resina fotosensible y polvos termoplásticos, son únicos para cada tecnología [27].

### **1.2.1 Tecnología de modelado por deposición fundida (FDM)**

La impresión 3D basada en el modelado por deposición fundida (FDM, por sus siglas en inglés), también conocida como fabricación por filamento fundido (FFF), es un método de extrusión caracterizado por su bajo costo, fácil operación y mantenimiento. Su alta velocidad de impresión, permite la producción de objetos 3D a partir de modelos obtenidos por computadora [28, 29].

Esta tecnología de manufactura aditiva se posiciona como la más popular con aplicaciones que van desde la impresión de figuras caseras hasta dispositivos biomédicos avanzados [30]. Recientemente, es utilizada para la fabricación de andamios porosos y dispositivos biomédicos.

El principio de funcionamiento se basa en la extrusión controlada de un filamento creado del material deseado, que puede ser desde un polímero

compuesto, hasta polímeros naturales/biológicos y termoplásticos de alto desempeño. El material pasa por la zona de calentamiento y, al salir de la boquilla, mantiene una temperatura cercana al punto de fusión, alcanzando un estado semilíquido que permite su extrusión sobre una plataforma antiadherente [31].

Durante el proceso, las capas del material son depositadas una sobre otra siguiendo un patrón tridimensional en formato de archivo STL (estereolitografía) que integra una malla de puntos espaciales y, seguidamente, el material solidifica a temperatura ambiente. Además, no es necesario el uso de solventes orgánicos o postprocesamiento, como es el caso de la técnica de fotopolimerización [32]. Las etapas básicas se resumen de la siguiente manera [33]:

- Fusión semisólida del material: La cantidad de material fundido, la temperatura, la viscosidad y la tensión superficial son variables dependientes de la velocidad de alimentación.
- Extrusión de la fundición: La geometría de la cámara y la estructura de la boquilla afectan significativamente el comportamiento y la extrusión del material fundido, por lo que se han desarrollado distintos diseños de boquillas.
- Solidificación del material posterior a la extrusión: Controlar la temperatura ambiente durante la solidificación ayuda a mantener el tamaño y la forma de la impresión bajo los efectos de la tensión superficial, la gravedad y el enfriamiento.

- Control de movimiento: El control de trayectoria posicional permite completar la impresión de piezas.

La Figura 4 muestra un diagrama ilustrativo del proceso, el cual consta de crear una pieza capa por capa a partir de la extrusión de un filamento que pasa a través de una zona de calentamiento y, posteriormente, es aplicado por medio de una boquilla.

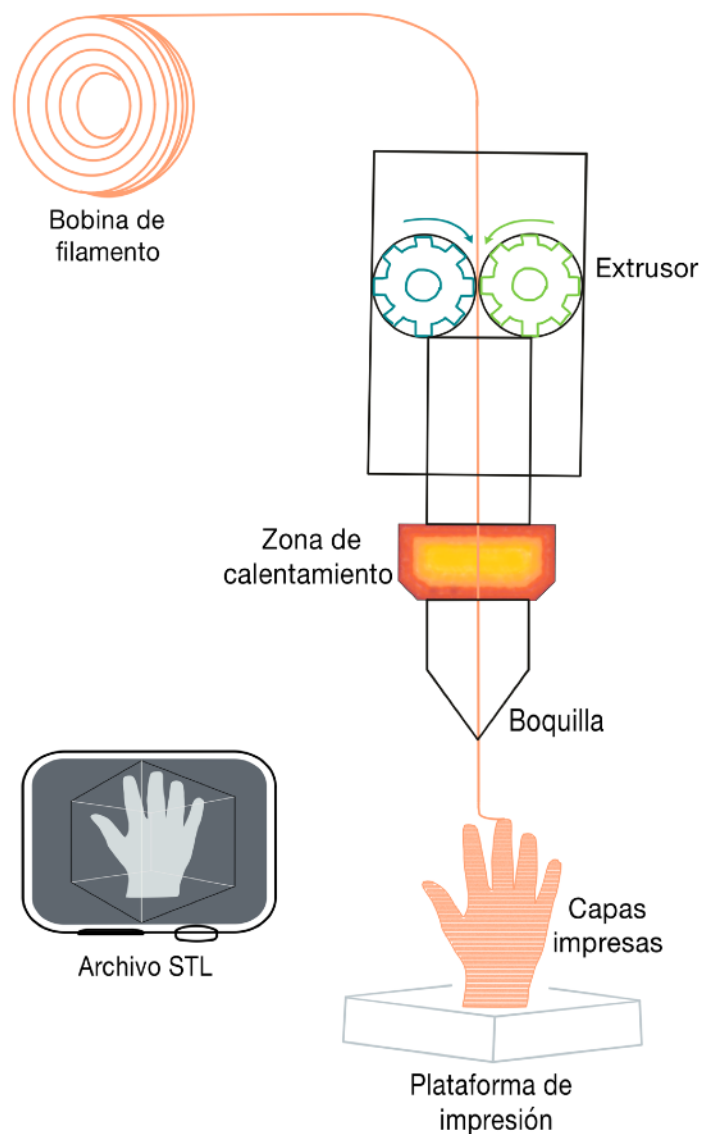


Figura 4. Esquema del proceso de modelado por deposición fundida (FDM).

## 1.2.2 Extrusión de polímeros

La extrusión es uno de los procesos de fusión más importantes de moldeo de polímeros. El material termoplástico en forma de pellets, partículas o polvo se coloca en la tolva y alimenta el barril de un extrusor de tornillo. El barril se compone de un tornillo helicoidal que mezcla el material y lo transporta hacia la salida de la boquilla [34]. La fricción interna por la acción mecánica del tornillo y, el sistema de calentamiento externo inducen un estado de fluidez en el material que es forzado a través de la boquilla [35]. La Figura 5 muestra los componentes de un extrusor de tornillo [36].

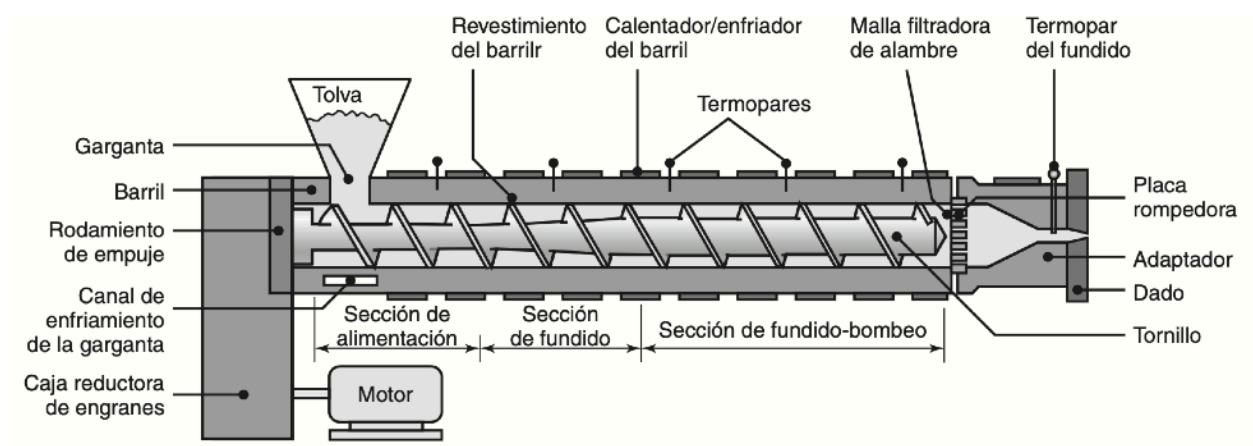
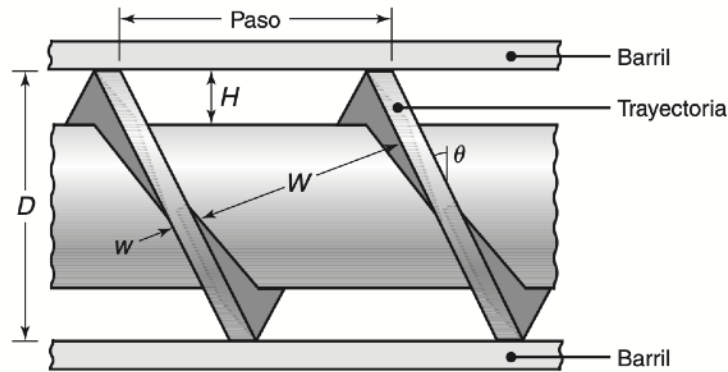


Figura 5. Esquema de un extrusor de tornillo [36].

El producto extruído se enfría, comúnmente exponiéndolo al aire soplado. Para minimizar la contracción y distorsión del producto, es importante controlar la velocidad y uniformidad del enfriamiento.

La Figura 6 muestra un tornillo helicoidal con los parámetros importantes que afectan el proceso de extrusión de polímeros. El polímero fundido toma la forma de cinta helicoidal con espesor ( $H$ ) y anchura ( $W$ ) y es dirigido hacia la salida del extrusor a través de la trayectoria creada por el tornillo giratorio [36].



**Figura 6. Geometría de un tornillo de extrusión.**

**$D$  = diámetro,  $H$  = espesor,  $W$  = anchura y  $\theta$  = ángulo de hélice del filete.**

La calidad del producto extruido depende de la geometría del extrusor y la boquilla. Esto ha generado un interés por investigar el funcionamiento de esta operación con el objetivo de mejorar la relación entre las dimensiones mostradas en la Figura 6, la velocidad angular del tornillo y la viscosidad del polímero para definir las características del extrusor y de la boquilla. Estas permiten conocer otros datos como la presión y la velocidad de flujo en cualquier lugar durante el procesamiento.

El desarrollo de productos se realiza generalmente en pequeñas extrusoras de laboratorio con la finalidad de ahorrar materiales y mantener en equilibrio las condiciones de extrusión. Sin embargo, escalar de una extrusora de pequeña producción a una extrusora más grande puede generar problemas inesperados

y desafíos del producto. Además, pueden ocurrir problemas con la extrusora durante la ampliación a extrusoras de mayor diámetro. Existen distintas estrategias para facilitar el escalamiento de una extrusora de menor tamaño a una de mayor. Para esto se consideran los parámetros de funcionamiento del extrusor de menor tamaño. En [37] se muestran los factores comunes de escalado y las ecuaciones que permiten calcular los parámetros operativos de la extrusora de menor tamaño. La tasa de corte ( $\gamma$ ) en el canal del tornillo se calcula mediante la ecuación (1):

$$\gamma = \frac{\pi DN}{H} \quad (1)$$

Donde:

$\gamma$  = tasa de corte (s<sup>-1</sup>)

$D$  = diámetro del tornillo (m)

$N$  = velocidad del tornillo (rev/s)

$H$  = profundidad del canal (m)

La revisión del estado del arte permitió identificar las propiedades de los componentes seleccionados (PEG4000, gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina), así como el potencial de su combinación para el desarrollo de materiales compuestos destinados a la manufactura aditiva de dispositivos biomédicos. Con base en estos antecedentes, el siguiente capítulo describe la metodología experimental empleada.

### **1.3 Hipótesis**

La estabilidad mecánica del polietilenglicol (PEG) es favorecida al incorporar gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina; esto resulta en la modificación de la matriz polimérica y, a su vez, facilita la extrusión del material.

### **1.4 Objetivo general**

Desarrollar un material compuesto de polietilenglicol (PEG) incorporando gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina (MCC) para ser procesado mediante extrusión.

### **1.5 Objetivos específicos**

- Definir la metodología de síntesis del material compuesto polietilenglicol (PEG)-gelatina de piel bovina-celulosa microcristalina (MCC).
- Caracterizar las propiedades térmicas, reológicas, estructurales, químicas y morfológicas del material compuesto.
- Estimar los parámetros de temperatura y velocidad de extrusión.

## Capítulo II Metodología experimental

---

En este capítulo se describen las etapas de la metodología experimental establecida para desarrollar, caracterizar y procesar el material propuesto. Durante la primera etapa se realizó la revisión bibliográfica que permitió seleccionar materiales con potencial biomédico: polietilenglicol (PEG4000), gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina (MCC). Posteriormente, se describen las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de estos materiales, tales como el análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), medición de viscosidad (en el caso del PEG4000) y espectroscopia infrarroja por reflexión total atenuada (ATR-FTIR), lo cual permitió establecer las condiciones adecuadas para su combinación. En la etapa de síntesis del compuesto, se definieron las proporciones y condiciones de mezcla mediante un procedimiento que incluyó el pesaje de los componentes, dispersión de la MCC, la preparación de un gel base y, el mezclado homogéneo de los materiales para obtener el material compuesto que finalmente es cortado y deshidratado. Se obtuvieron dos muestras: una húmeda (sin deshidratación) y otra deshidratada, con el objetivo de comparar su comportamiento estructural y térmico. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas bajo las mismas técnicas aplicadas a los materiales individuales y microscopía electrónica de barrido (SEM). Finalmente, el material obtenido fue procesado mediante extrusión. Las condiciones de temperatura y velocidad de extrusión se establecieron con base en el perfil térmico y la viscosidad del material compuesto, permitiendo la obtención de un filamento con propiedades adecuadas para manufactura aditiva. La Figura 7 muestra las cinco principales etapas del diseño metodológico.

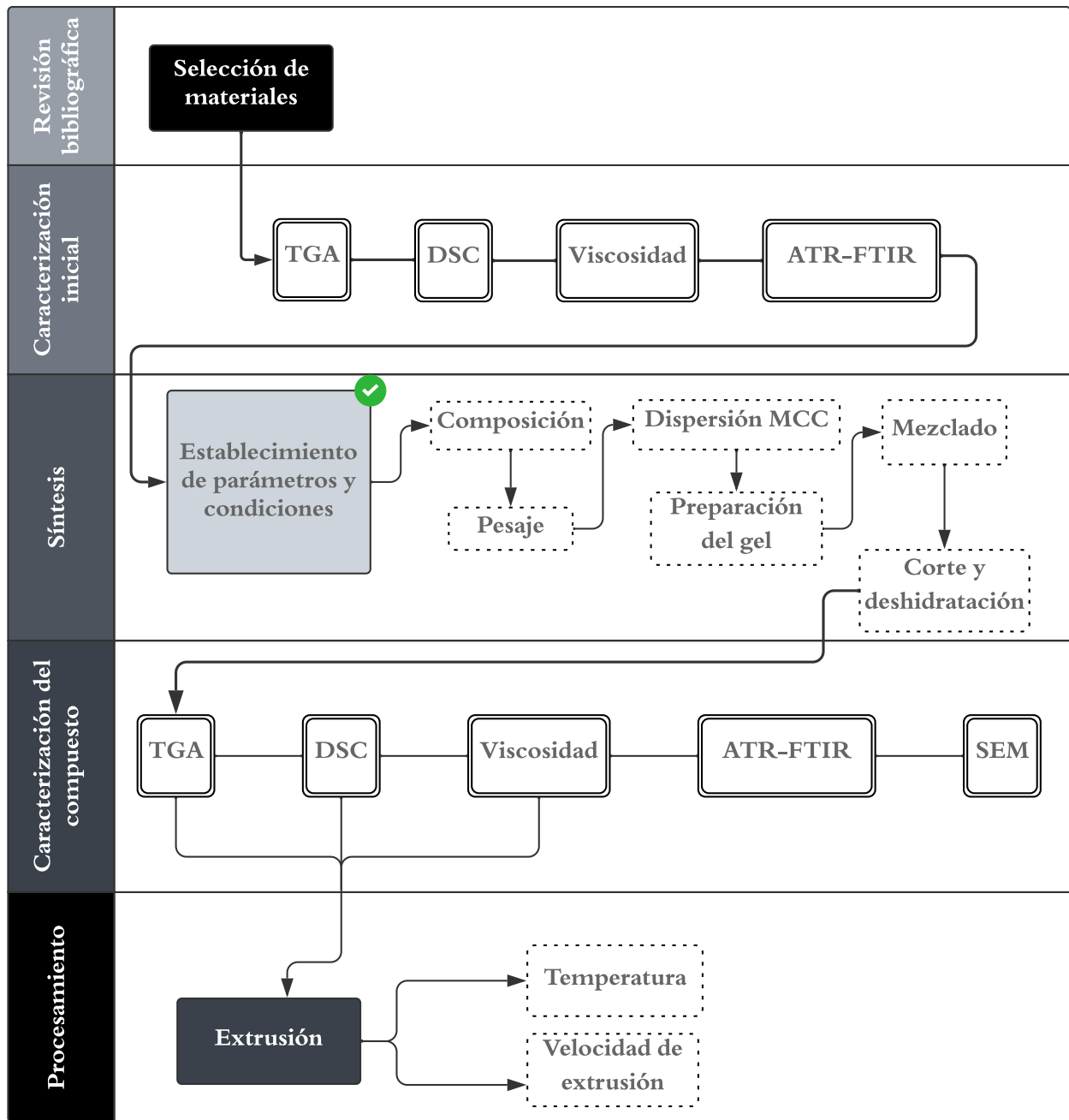


Figura 7. Diagrama representativo de la metodología experimental.

## 2.1 Materiales

- Polietilenglicol 4000 (PEG4000),  $M_n$  4000 g/mol, temperatura de fusión 58-61 °C.
- Gelatina de piel bovina ~ 225 Bloom (Tipo B), CAS 900-70-80, > 70% de proteína.
- Celulosa microcristalina, CAS 9004-34-6.
- Glicerol, pureza  $\geq 99\%$ .
- Agua bidestilada.

Los materiales de Sigma-Aldrich se muestran en la Figura 8.



Figura 8. Materiales utilizados: polietilenglicol 4000, gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina (de izquierda a derecha).

## 2.2 Caracterización inicial

### 2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El analizador térmico simultáneo modelo STA PT 1600 de LINSEIS (Figura 9) se utilizó en modo análisis termogravimétrico (TGA) para evaluar la estabilidad térmica y eventos de descomposición de los materiales.



**Figura 9. Equipo STA PT 1600 de LINSEIS.**

Las muestras se colocaron en crisoles de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). El rango de temperatura para el análisis del polietilenglicol 4000 y la celulosa microcristalina inició desde temperatura ambiente hasta 430 °C y, hasta 600 °C en el caso de la gelatina. La tasa de calentamiento se estableció de 10 °C/min en una atmósfera de aire.

### 2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El calorímetro diferencial de barrido Diamond Perkin Elmer (Figura 10) fue utilizado para identificar eventos térmicos asociados a transiciones físicas de los materiales, especialmente los relacionados con la fusión.



Figura 10. Equipo DSC Diamond de Perkin Elmer.

La muestra de PEG4000 se colocó en un crisol y fue analizada bajo un programa de temperatura controlada y atmósfera de nitrógeno. La temperatura se mantuvo a 0 °C durante 3 minutos. La muestra se calentó de 0 a 100 °C a una tasa de calentamiento de 5 °C/min y se mantuvo 1 minuto a la temperatura final. Posteriormente, se realizó un ciclo de enfriamiento desde 100 hasta 0 °C con la misma razón de 5 °C/min, seguido de una isoterma de 1 minuto a 0 °C. Finalmente, se realizó un segundo ciclo de calentamiento de 0 a 100 °C utilizando la misma velocidad de calentamiento.

### 2.2.3 Análisis de viscosidad

El estudio reológico para el polietilenglicol 4000 se realizó utilizando el viscosímetro DVNext versión cono/placa con sistema Thermosel de BROOKFIELD METEK (Figura 11). Se evaluó el comportamiento de flujo en función de la temperatura y la tasa de corte, lo cual es fundamental para establecer las condiciones de procesamiento mediante extrusión.



**Figura 11. Viscosímetro DVNext de BROOKFIELD METEK.**

En una cápsula de aluminio desechable se colocaron 10 g de muestra sólida. El husillo tipo SC4-18 se insertó en la cámara de calentamiento y, la temperatura se ajustó a 60, 70, 80, 100 y 110 °C para cada medición a una velocidad de cizalla de 5 RPM.

## 2.2.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (ATR-FTIR) de reflectancia total atenuada

El espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) modelo IRPrestige-21 de Shimadzu (Figura 12), incorpora un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante como elemento de contacto principal. Este equipo permite la obtención de espectros en el rango medio del infrarrojo; las mediciones son rápidas y requiere una mínima cantidad de muestra. Este análisis se realizó para la caracterización química mediante la identificación de grupos funcionales en los materiales individuales y el material compuesto obtenido. Esto, además, permitió detectar interacciones químicas.



**Figura 12. Espectrofotómetro infrarrojo IRPrestige-21 de Shimadzu.**

Las muestras fueron analizadas sin ningún tipo de tratamiento; el PEG4000 se encontraba granulado, la gelatina y la celulosa en formato de polvo fino. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  dentro del rango de  $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$  y para cada medición se realizaron 32 escaneos.

## 2.3 Síntesis del material compuesto

### 2.3.1 Pesaje de sustancias

La balanza analítica Explorer OHAUS (Figura 13) con capacidad de lectura de 0.1 mg (0.0001 g), fue utilizada para pesar con precisión cada uno de los materiales utilizados durante la síntesis.



**Figura 13. Balanza analítica de laboratorio Explorer de OHAUS.**

El sistema experimental se preparó con una concentración del 74% de polietilenglicol, 25% de gelatina de piel bovina y 1% de celulosa microcristalina. Considerando obtener 450 g de material compuesto, se realizó el cálculo de la fracción en masa de cada componente. Se pesaron 333 g de polietilenglicol 4000, 112.5 g de gelatina de piel bovina y 4.5 g de celulosa microcristalina. La fracción en masa de los solventes para la preparación del gel fue (1:2) de gelatina:agua bidestilada y (1:1) de gelatina:glicerol. En el caso de la dispersión de celulosa, la relación fue (1:2) de celulosa:agua bidestilada y (1:2) de celulosa:glicerol.

### 2.3.2 Tratamiento de la celulosa microcristalina

El equipo de ultrasonidos modelo 75T VWR Scientific Products AQUASONIC (Figura 14) fue utilizado con el propósito de dispersar la celulosa microcristalina mediante ondas ultrasónicas.



Figura 14. Dispositivo ultrasónico VWR Scientific Aquasonic 75T.

En un vaso de precipitado de 250 mL se añadieron 4.5 g de celulosa microcristalina y 9 g de agua bidestilada. La mezcla se sometió a ultrasonido por 10 min con la finalidad de dispersar las partículas. Posteriormente, se agregaron 9 g de glicerol y fue nuevamente sometida a ultrasonido por 15 min. La solución obtenida se mantuvo por 24 h en reserva a temperatura de 25 °C. La Figura 15 muestra un esquema de este procedimiento.

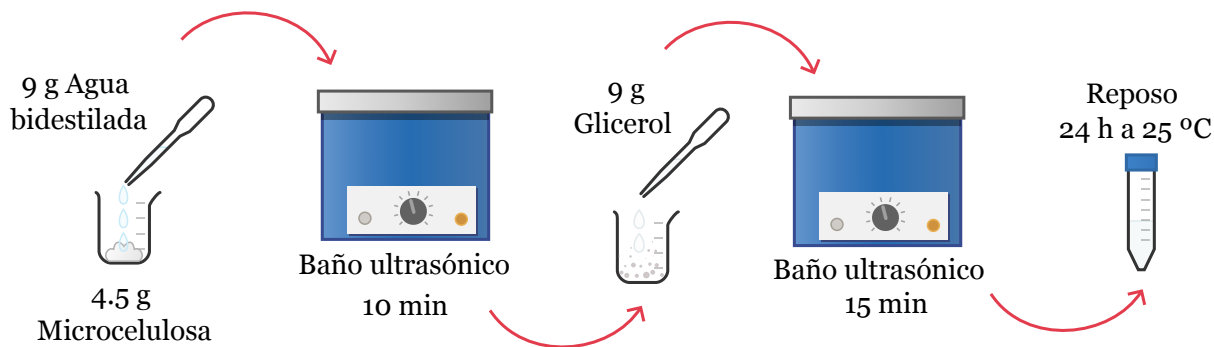


Figura 15. Dispersión de la celulosa microcristalina.

### 2.3.3 Preparación del gel

En un vaso de precipitados de 600 mL se colocaron 112.5 g de gelatina de piel bovino ~ 225 Bloom (Tipo B), gradualmente se añadieron 225 g de agua bidestilada a temperatura ambiente (27 °C) y, utilizando una varilla de vidrio, se mantuvo la mezcla bajo agitación manual por un período de 20 minutos. Posteriormente, se agregaron 112.5 g de glicerol y nuevamente se agitó por 10 minutos. Para homogeneizar e incorporar los componentes, la mezcla se calentó utilizando una plancha de calentamiento hasta 40 °C (temperatura establecida de acuerdo con los resultados de TGA, presentados en la sección 3.1, páginas 49 y 50) y gradualmente se añadió la solución de celulosa, manteniendo la agitación manual por 15 minutos. Este procedimiento se resume en la Figura 16.

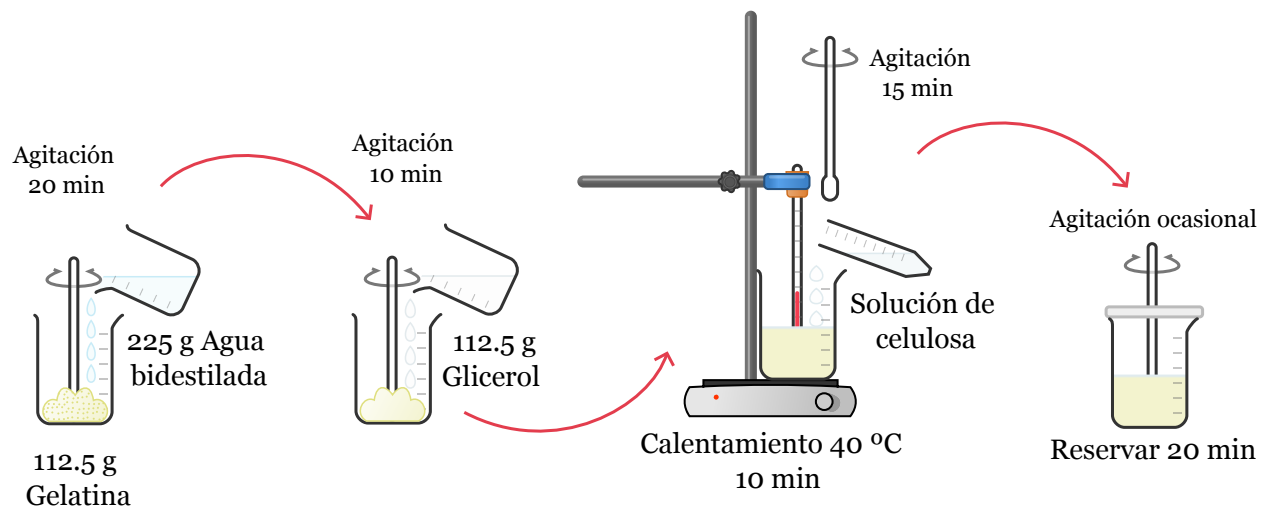
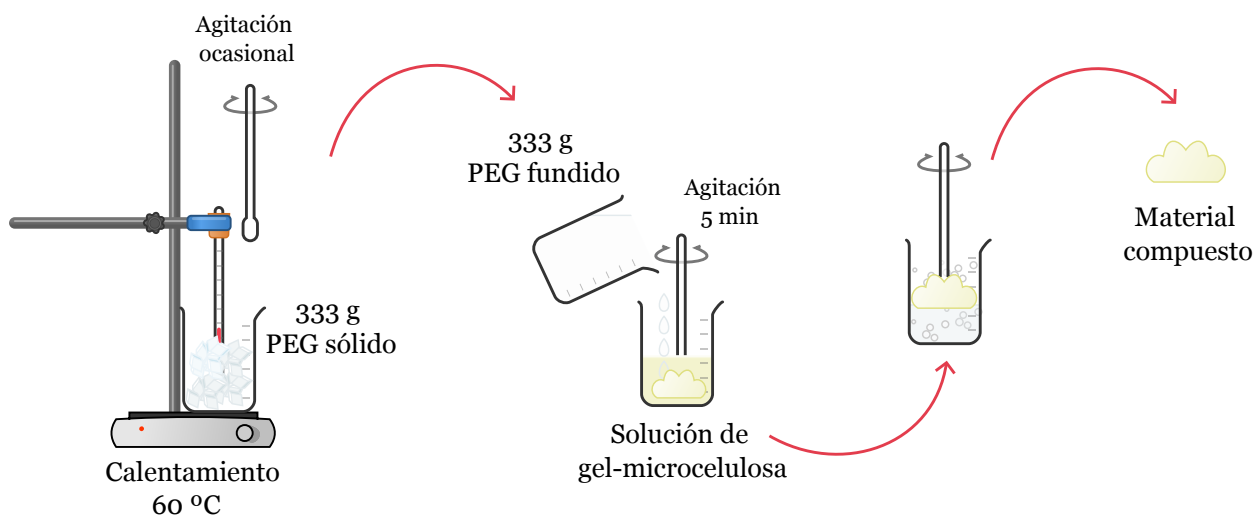


Figura 16. Preparación del gel.

### 2.3.4 Preparación del compuesto

En un vaso de precipitado de 600 mL se colocaron 333 g de polietilenglicol 4000 granulado y utilizando una plancha de calentamiento se calentó hasta alcanzar su temperatura de fusión (58 °C). En estado fundido se añadió a la mezcla de gelatina y se mantuvo la agitación manual mientras se incorporaban los componentes.

La formación del material compuesto se observó como un precipitado en color amarillo claro. El agua bidestilada y el glicerol fueron desplazados durante la reacción, ambos subproductos se depositaron en el fondo del vaso de precipitado. La Figura 17 esquematiza el procedimiento realizado.



**Figura 17. Preparación del material compuesto PEG-Gel-MCC.**

Tras la separación del producto principal, se realizó el corte en trozos de forma irregular y de tamaño aproximado de 4.5 mm.

Una parte del material fue sometido a un proceso de deshidratación utilizando el deshidratador Hamilton Beach (Figura 18) a 43 °C por un período de 4 horas.



**Figura 18. Equipo deshidratador Hamilton Beach.**

Aunque su diseño está orientado al secado de alimentos, su funcionamiento por convección forzada lo hace útil para aplicaciones experimentales en el laboratorio. Este equipo opera típicamente en un rango de temperatura de 35 °C a 70 °C, permitiendo un secado progresivo sin degradar térmicamente los componentes sensibles del material.

## **2.4 Caracterización del compuesto**

### **2.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Durante el estudio se analizaron dos muestras utilizando el equipo descrito en la sección 2.2.1. Los análisis se realizaron en crisoles de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La tasa de calentamiento se estableció de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de aire, el rango de temperatura se estableció de 24 a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . El primer análisis fue realizado tomando 15.6 mg de muestra del material compuesto hidratado (MC). Para el segundo análisis, se tomaron 30.4 mg de muestra de material deshidratado (MCD).

### **2.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

El análisis DSC del material compuesto deshidratado (MCD) se realizó bajo las mismas condiciones experimentales descritas en la sección 2.2.2, empleando atmósfera de nitrógeno y un programa térmico de calentamiento-enfriamiento-segundo calentamiento en el intervalo de 0 a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , a una tasa de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Este estudio permitió identificar la transición térmica asociada a la fusión del PEG 4000 dentro de la matriz compuesta y evaluar posibles variaciones respecto al material puro.

### 2.4.3 Análisis de viscosidad

El reómetro rotacional Physica MCR301 de Anton Paar (Figura 19) es un equipo de alta precisión utilizado para la caracterización reológica de materiales. Este equipo fue utilizado para determinar el comportamiento del material bajo cizallamiento, información clave para comprender su procesabilidad y rendimiento en condiciones de uso. Los ensayos reológicos se realizaron en un rango de 0 a 1 s<sup>-1</sup> y temperaturas entre 45-60 °C.



Figura 19. Reómetro rotacional Physica MCR301 de Anton Paar.

### 2.4.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (ATR-FTIR) de reflectancia total atenuada

Las muestras de material compuesto fueron trituradas utilizando un mortero de ágata con pistilo, hasta obtener un tamaño de partícula homogéneo. El análisis se realizó utilizando el espectrómetro descrito en 2.2.4. Los espectros fueron obtenidos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> dentro del rango de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> y 32 escaneos.

### 2.4.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Inicialmente, la superficie se preparó aplicando una capa uniforme de oro, utilizando el equipo recubridor modelo Q150R ES de la marca QUORUM. Esto con el objetivo de asegurar una excelente resolución de imagen y evitar la acumulación de carga durante el análisis. El análisis morfológico superficial se realizó utilizando el microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo Sigma 300 de la marca ZEISS (Figura 20) con detector de electrones secundarios.



**Figura 20. Microscopio electrónico de barrido modelo Sigma 300 de ZEISS.**

Las micrografías se obtuvieron a diferentes aumentos (100x, 500x, 1000x y 2000x), con una energía del haz de electrones (EHT) de 20.00 kV y una distancia de trabajo (WD) entre 8.3, 8.5 y 8.6 mm.

Para obtener imágenes con gran detalle y contraste, incluso a bajos voltajes de aceleración, este modelo incorpora una columna electrónica con óptica de emisión de campo (FE-SEM).

## 2.5 Procesamiento del material compuesto

El extrusor de filamentos modelo EX2 de Filabot (Figura 21) es un equipo de nivel medio utilizado para obtener filamento de alta calidad a partir de polímeros en forma de pellets, polvo o material reciclado. Su componente principal es un tornillo de 5/8 in de diámetro (D) y aproximadamente 2 mm de profundidad del canal, fabricado de acero inoxidable de alta resistencia [38]. El módulo de voltaje variable permite controlar la velocidad de extrusión en un rango de 0-35 RPM incluso ante fluctuaciones en las fuerzas del proceso. Es posible producir filamento en diámetros de 1.75 mm, 2.85 mm y 3 mm utilizando boquillas intercambiables. En este trabajo se utilizó una boquilla de 2.85 mm. La temperatura se estableció en  $61 \pm 1$  °C a una velocidad de extrusión de 23 RPM.



Figura 21. Extrusora de filamentos modelo EX2 de Filabot.

En resumen, la metodología experimental permitió la obtención y el procesamiento controlado del material compuesto. Fue posible obtener muestras representativas en su estado hidratado y deshidratado. Los resultados derivados de su caracterización térmica, reológica, estructural y morfológica se presentan y discuten en el siguiente capítulo.

## Capítulo III Resultados

---

Este Capítulo presenta los resultados obtenidos durante la etapa de caracterización. Inicialmente, se analizaron por separado los materiales base utilizados en la síntesis –polietilenglicol (PEG4000), celulosa microcristalina (MCC) y gelatina de piel bovino– mediante análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y mediciones de viscosidad. Estos análisis permitieron conocer el comportamiento térmico de cada componente y reológico en el caso del PEG4000, así como establecer parámetros preliminares para su compatibilización y síntesis. Posteriormente, mediante la técnica de TGA se analizaron dos muestras del material compuesto obtenido: una muestra hidratada (que conserva los solventes utilizados en el proceso de mezcla) y una muestra deshidratada (en la que dichos agentes fueron removidos parcialmente). Ambas muestras fueron analizadas utilizando las mismas técnicas aplicadas a los materiales individuales (a excepción de los análisis DSC y reológico, los cuales se realizaron únicamente a la muestra deshidratada), con el objetivo de identificar posibles cambios químicos, verificar la incorporación de todos los componentes en la matriz y establecer la estabilidad térmica y química. Además, se realizó un análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), lo que permitió comparar las diferencias estructurales entre las dos muestras del material compuesto. La correlación experimental entre los análisis térmicos (TGA y DSC) y reológicos permitió determinar la temperatura y velocidad de extrusión. Esto se corrobora utilizando la ecuación para calcular la tasa de corte en extrusoras de un tornillo.

### 3.1 Caracterización térmica

El termograma TGA de la Figura 22 muestra las curvas de pérdida de masa (%) en función de la temperatura para los tres componentes individuales, permitiendo comparar su estabilidad térmica bajo condiciones de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire.

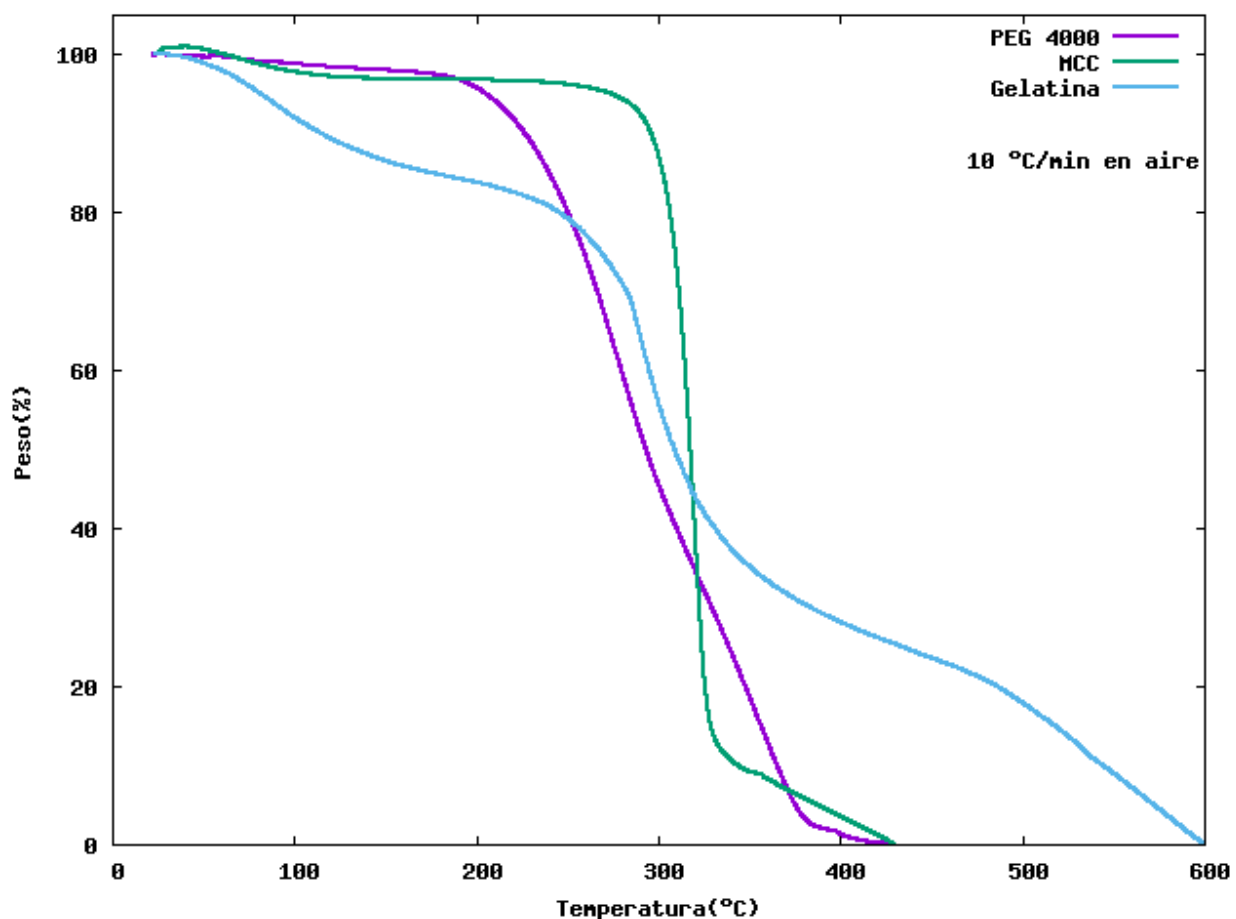


Figura 22. Termograma TGA de los materiales iniciales.

Con el fin de profundizar en los mecanismos de degradación térmica, en las Figuras 23, 24 y 25 se presentan los análisis simultáneos TGA-DTG de cada material, donde la curva derivada (DTG) permite identificar con mayor precisión las etapas de descomposición.

La Figura 23 muestra el comportamiento térmico del PEG 4000. Se observa que la pérdida de masa ocurre principalmente en una etapa amplia de degradación. La curva DTG presenta un pico máximo alrededor de 280 °C, asociado a la degradación principal del polímero, y un segundo evento menos intenso cercano a 352 °C, indicando la descomposición de fracciones más estables o residuos intermedios. Este comportamiento sugiere una degradación térmica escalonada característica de materiales poliméricos semicristalinos [39, 40].

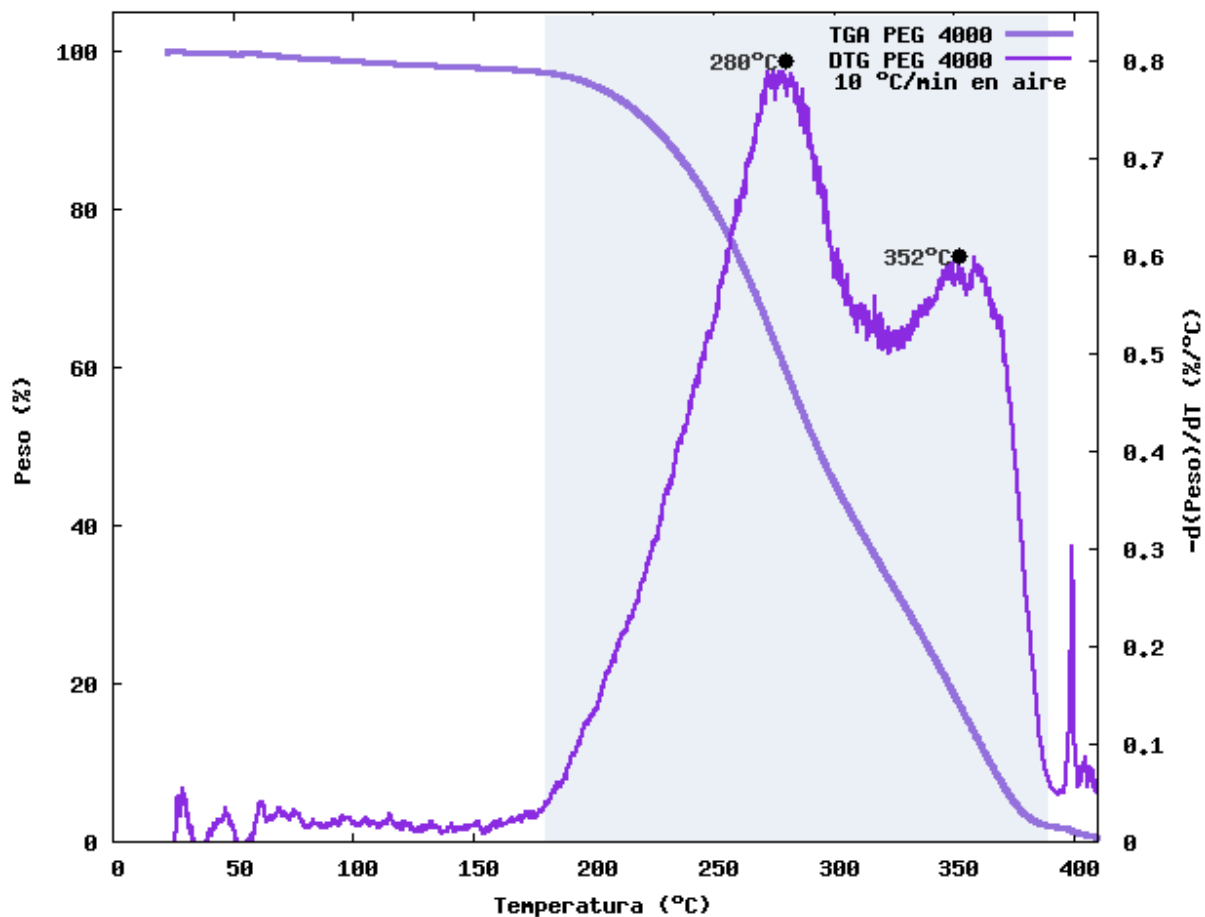


Figura 23. Termogrrama TGA-DTG del PEG 4000.

En la Figura 24 se presenta el análisis térmico de la MCC. Se identifica una etapa principal de degradación bien definida, con un pico máximo en la curva DTG alrededor de 318 °C. Este evento corresponde a la descomposición de la estructura celulósica, específicamente a la ruptura de enlaces glucosídicos [41].

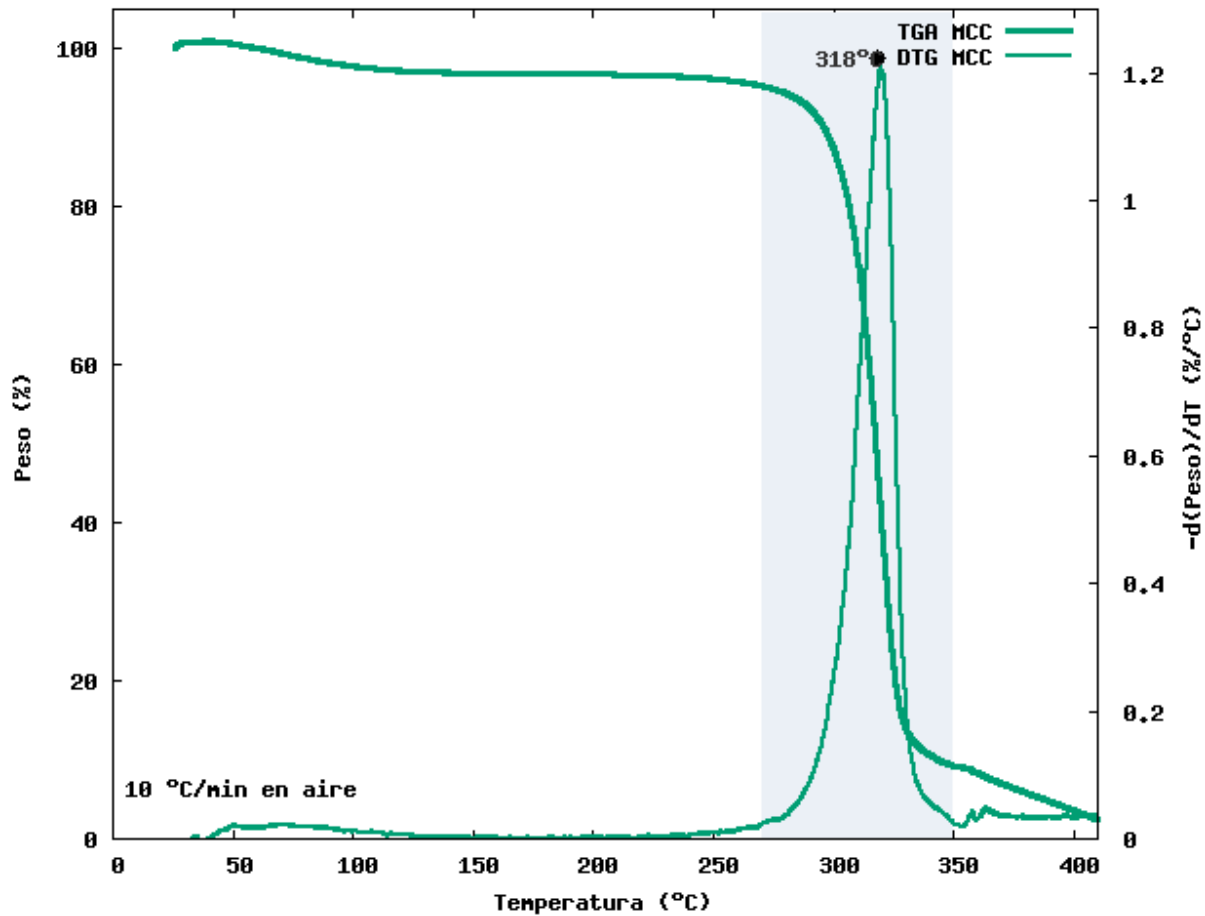


Figura 24. Termograma TGA-DTG de la celulosa microcristalina.

La Figura 25 muestra el comportamiento térmico de la gelatina, el cual es más complejo en comparación con los otros materiales. Se observan múltiples etapas de pérdida de masa, asociadas a la eliminación de humedad y a la degradación progresiva de la estructura proteínica [42]. La curva DTG presenta dos picos principales alrededor de 286 °C y 314 °C, los cuales corresponden a la descomposición de diferentes fracciones de la proteína. Este comportamiento refleja la naturaleza heterogénea y amorfa de la gelatina [43].

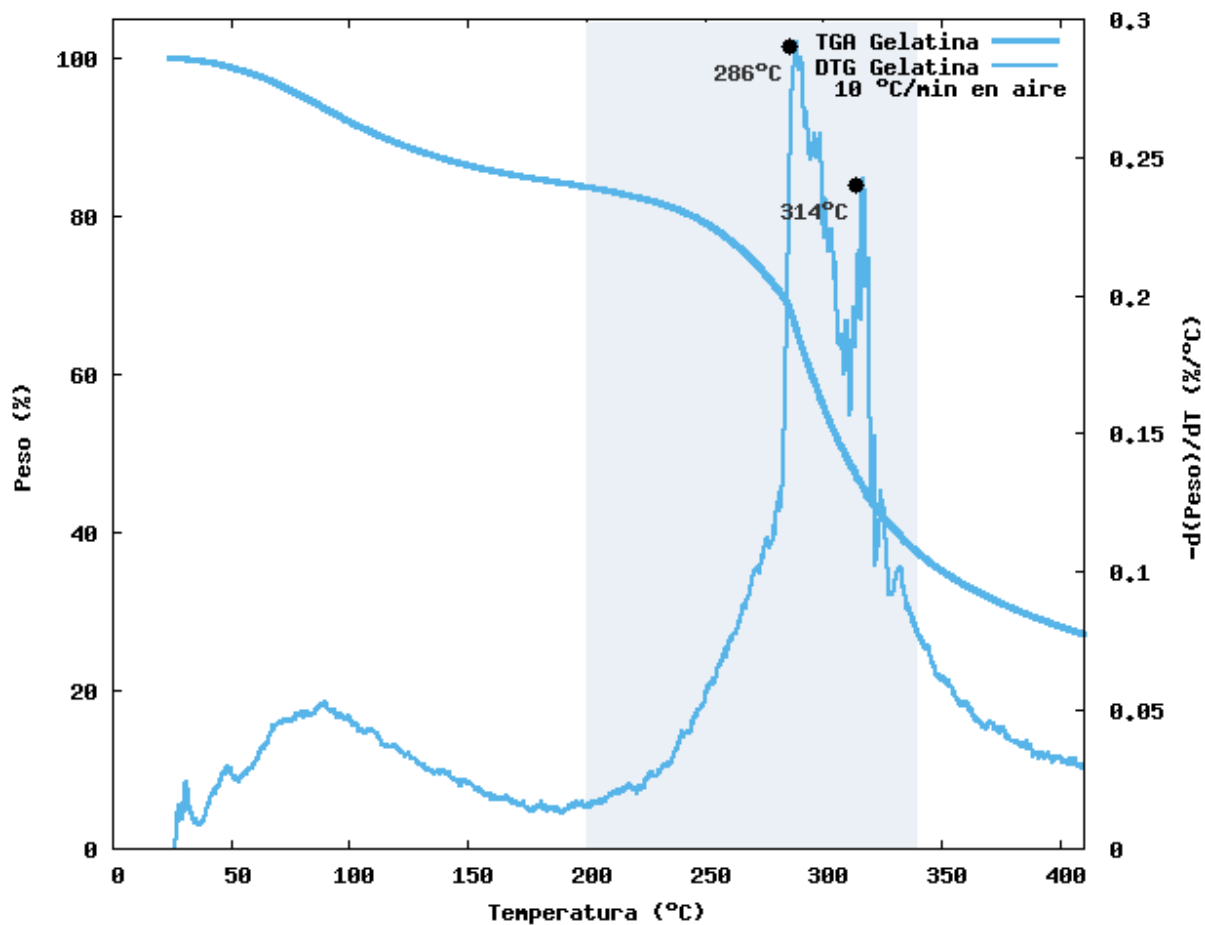


Figura 25. Termogràma TGA-DTG de la gelatina.

La Tabla II resume los eventos donde ocurren la descomposición de cada uno de los materiales.

**Tabla II. Rangos de temperatura de descomposición y pérdida en peso de los materiales iniciales .**

Muestra	Zona 1		Zona 2		Zona 3	
	Pérdida de humedad (°C)	Pérdida en peso (%)	Degradación térmica (°C)	Pérdida en peso (%)	Degradación total (°C)	Pérdida en peso (%)
PEG4000	24-150	2	150-320	90	320-400	8
MCC	24-250	3	250-330	85	330-430	12
Gelatina	24-120	10	120-320	50	320-600	40

Estos resultados permiten establecer un intervalo térmico operativo seguro por debajo de aproximadamente 150 °C, ya que a temperaturas superiores se inicia la degradación térmica del PEG 4000 y la gelatina, como se evidencia en los análisis DTG. Este criterio resulta fundamental para definir condiciones de procesamiento que no comprometan la integridad estructural del material compuesto.

Los termogramas TGA de dos muestras de material compuesto se muestran en la Figura 26. Los perfiles multietapa indican la presencia de todos los componentes en la matriz.

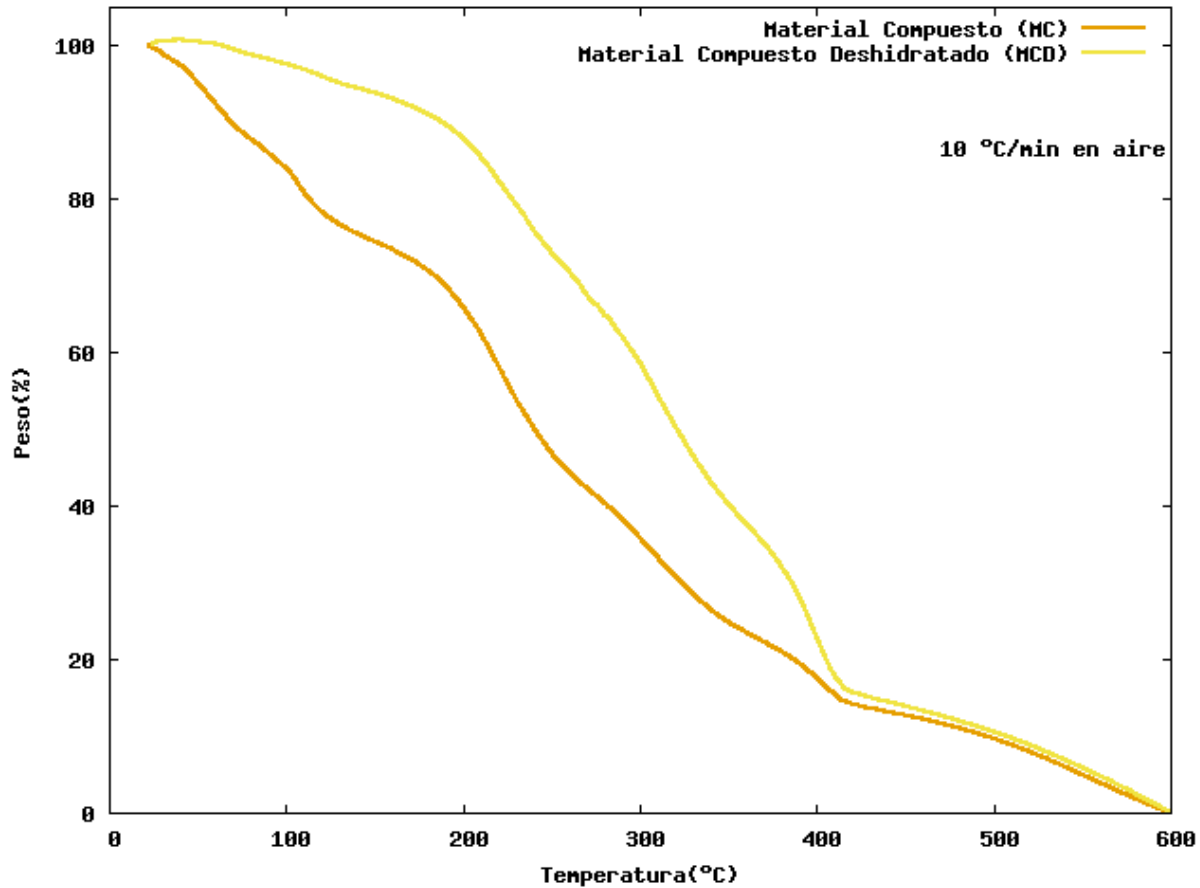


Figura 26. Termograma TGA del MC y del MCD.

Con el fin de analizar con mayor detalle las etapas de degradación térmica, en la Figura 27 se presentan las curvas TGA-DTG correspondientes al material compuesto (MC) y al material compuesto deshidratado (MCD). La incorporación de la curva derivada permite identificar con mayor precisión los eventos térmicos asociados a cada componente de la mezcla.

En ambas muestras se observan múltiples picos en las curvas DTG, lo que confirma un comportamiento de degradación multietapa. Para el material

compuesto (MC), se identifican eventos térmicos alrededor de 106 °C, 220 °C, 309 °C y 400 °C. El primer pico se asocia a la pérdida de humedad y compuestos volátiles, mientras que los eventos posteriores corresponden a la degradación progresiva de la gelatina, el PEG 4000 y la celulosa microcristalina [43, 44].

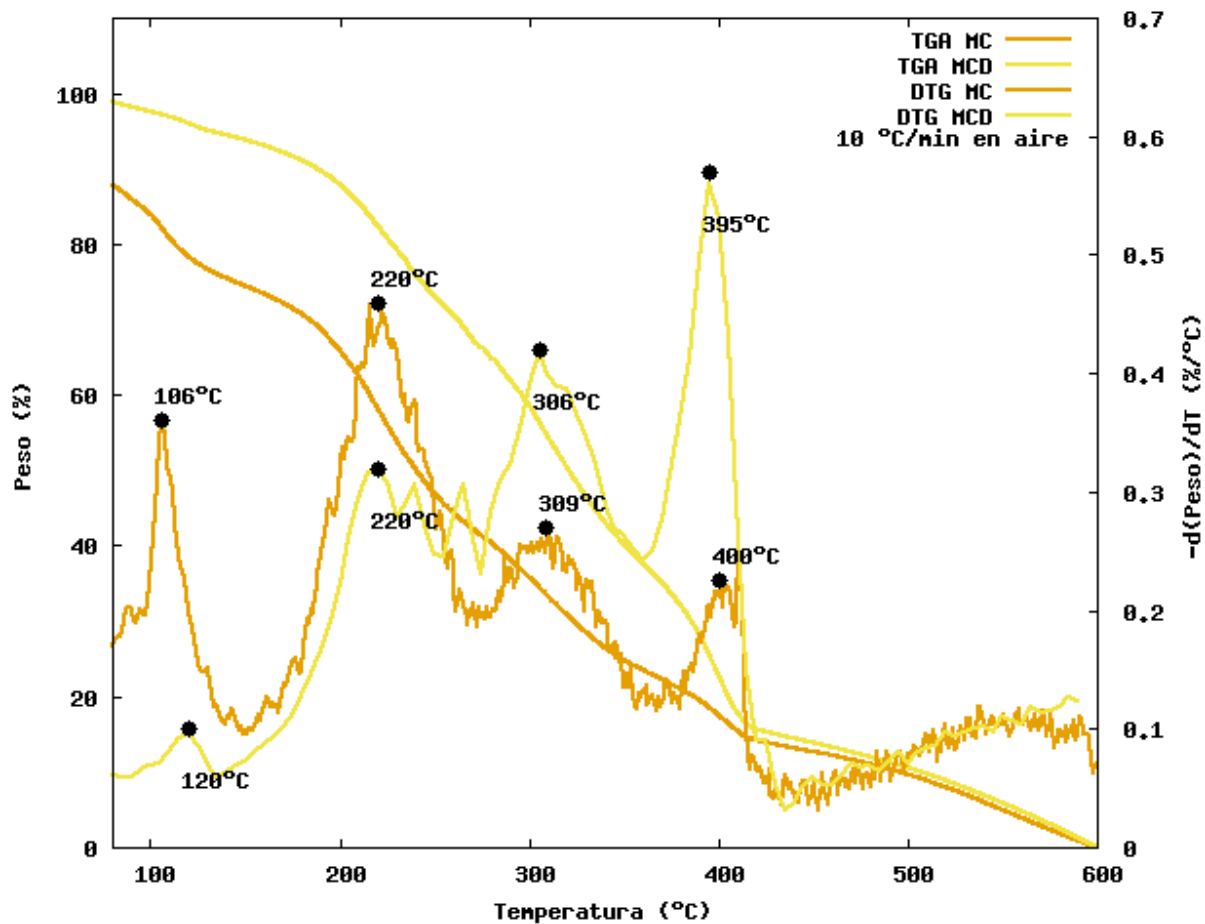


Figura 27. Termograma TGA-DTG del MC y del MCD.

Por su parte, el material compuesto deshidratado (MCD) presenta un comportamiento similar, aunque con ligeros desplazamientos en las temperaturas características. Se observan picos alrededor de 120 °C, 220 °C, 306 °C y 395 °C. La disminución en la intensidad del primer evento confirma la

reducción del contenido de humedad, mientras que el desplazamiento de los picos principales hacia temperaturas ligeramente mayores sugiere un incremento en la estabilidad térmica del sistema tras el proceso de deshidratación [45].

En ambas curvas se observa una primera pérdida de masa gradual entre 24-150 °C, esto es más evidente en MC y puede deberse a la eliminación de agua y agentes ligantes residuales. La segunda etapa de descomposición ocurre entre 150-410 °C, un rango intermedio entre los valores observados en los termogramas de PEG y la MCC.

La Tabla III describe los eventos térmicos más importantes durante el análisis, esto permite identificar el inicio de la degradación térmica y establecer la temperatura en la que el material puede ser procesado para formar un filamento.

**Tabla III. Rangos de temperatura de descomposición y pérdida en peso de muestras de material compuesto.**

Muestra	Zona 1		Zona 2		Zona 3	
	Pérdida de humedad (°C)	Pérdida en peso (%)	Degradación térmica (°C)	Pérdida en peso (%)	Degradación total (°C)	Pérdida en peso (%)
MC	24-120	27	150-410	58	410-600	15
MCD	24-150	8	150-410	75	410-600	17

A diferencia de los materiales individuales, los termogramas del material compuesto no presentan transiciones abruptas, sino que muestran una

degradación continua y escalonada. Finalmente, considerando que el inicio de la degradación térmica ocurre a partir de aproximadamente 120-150 °C, se establece que la temperatura de procesamiento debe mantenerse por debajo de este intervalo. En este sentido, un rango de operación entre 70 y 120 °C resulta adecuado para garantizar la integridad estructural del material durante su extrusión.

La Figura 28 muestra el termograma DSC obtenido para el polietilenglicol. Se observan dos eventos endotérmicos consecutivos en un rango de 53 a 65 °C.

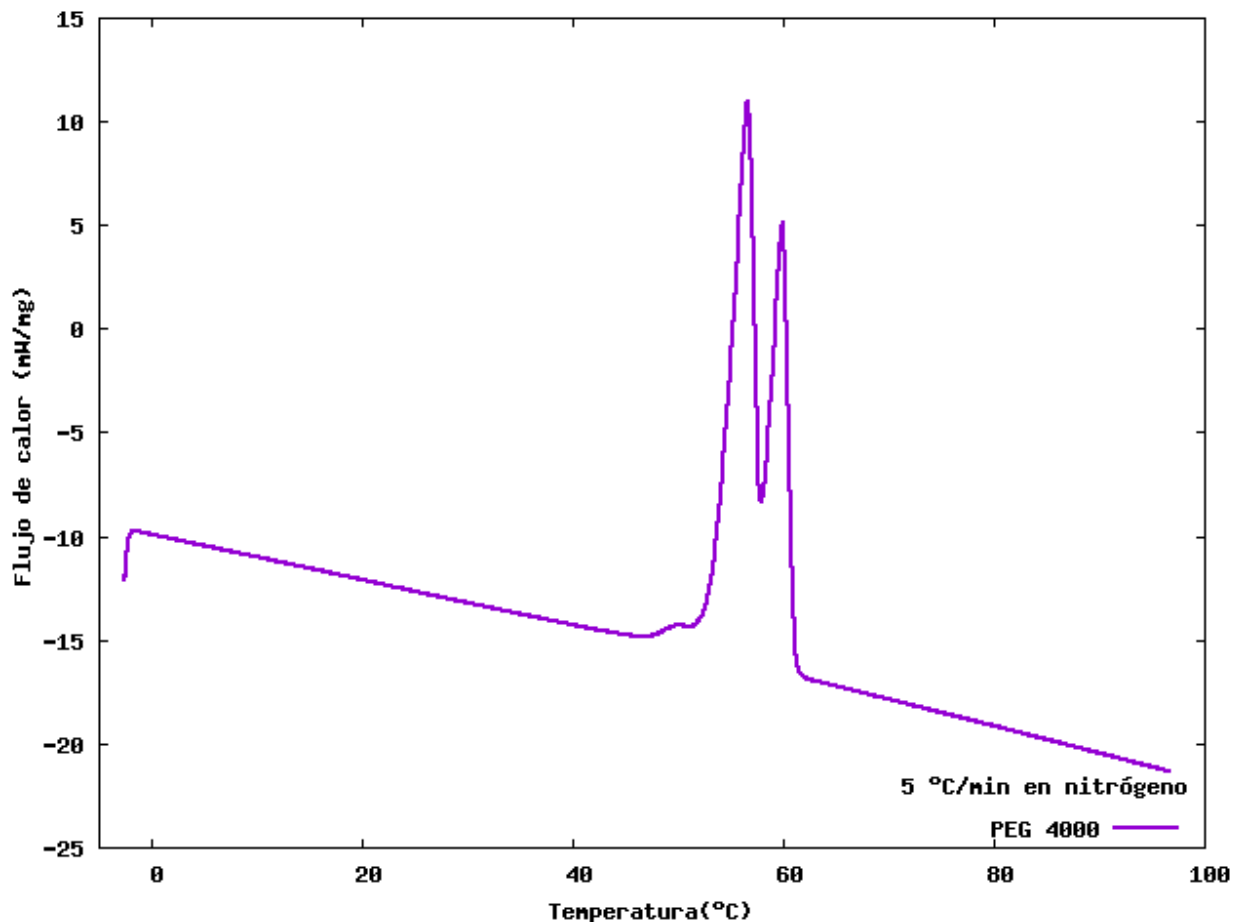


Figura 28. Termograma DSC del polietilenglicol 4000 (PEG4000).

El primer pico endotérmico se observa entre 53 y 55 °C, asociado a la fusión de cristales pequeños o con menor grado de orden. El segundo evento endotérmico, de mayor magnitud en el flujo de calor, se encuentra entre 60 y 65 °C. Este corresponde a la temperatura de fusión ( $T_m$ ) del PEG4000. La presencia de doble pico de fusión evidencia una distribución heterogénea de cristalinidad en el material [46].

La Figura 29 corresponde al termograma DSC obtenido para la muestra de material compuesto deshidratado (MCD).

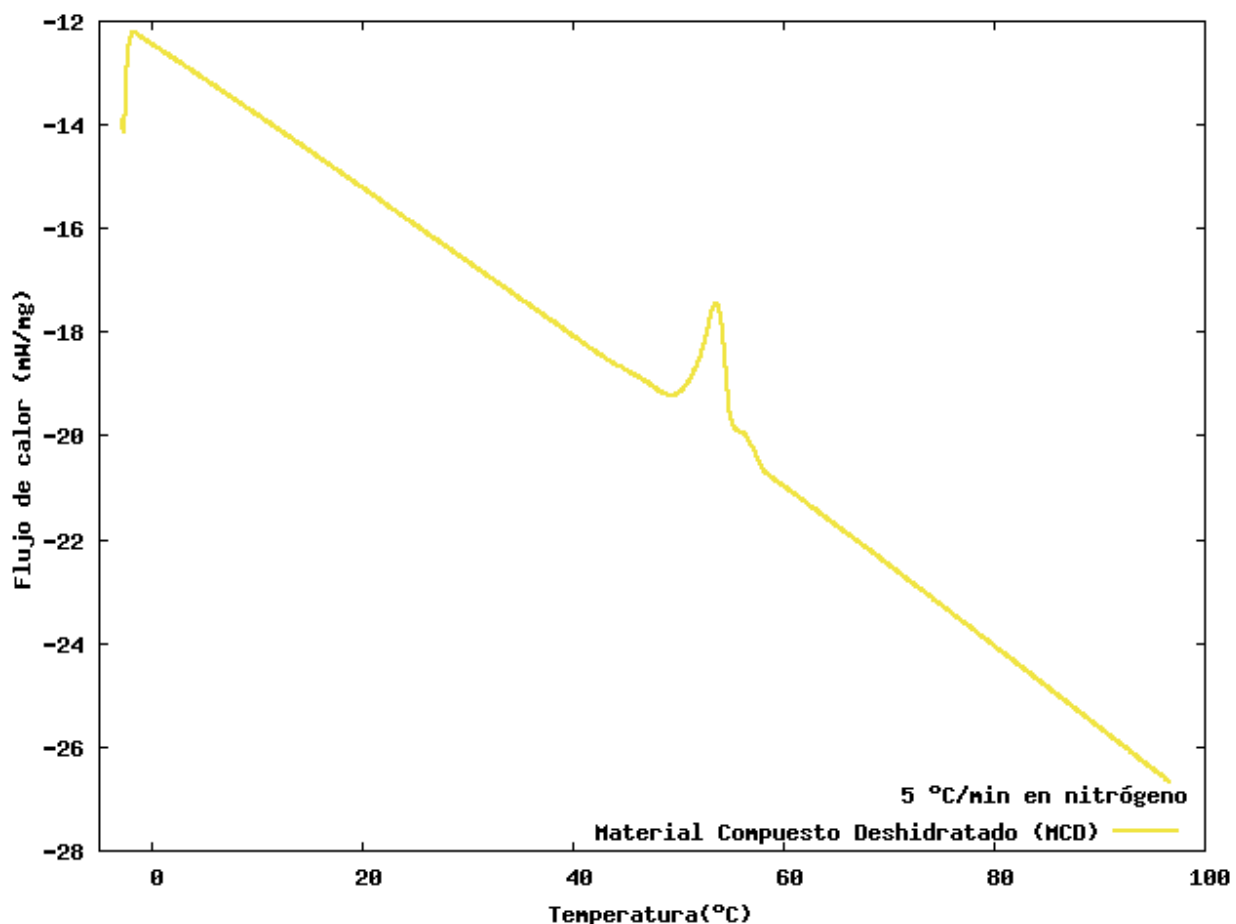


Figura 29. Termograma DSC del material compuesto deshidratado (MCD).

Se observa un evento endotérmico inicial alrededor de los 58-60 °C de menor magnitud en el flujo de calor respecto al PEG4000 puro, lo que se atribuye a una reducción en la cristalinidad y a un menor grado de orden molecular en el material compuesto [46].

La fusión del material compuesto se encuentra ligeramente desplazado respecto al PEG puro, por lo que se considera que el proceso de deshidratación y compatibilización afectó el comportamiento térmico del sistema.

Los resultados obtenidos en conjunto con el análisis TGA, indican que la temperatura adecuada de procesamiento debe mantenerse por debajo de 120 °C y, en un rango de 58-60 °C, para permitir la fusión del PEG sin afectar la estabilidad de la gelatina o inducir la degradación de la MCC.

## 3.2 Caracterización reológica

El reograma de viscosidad del PEG4000 en función de la temperatura se muestra en la Figura 30.

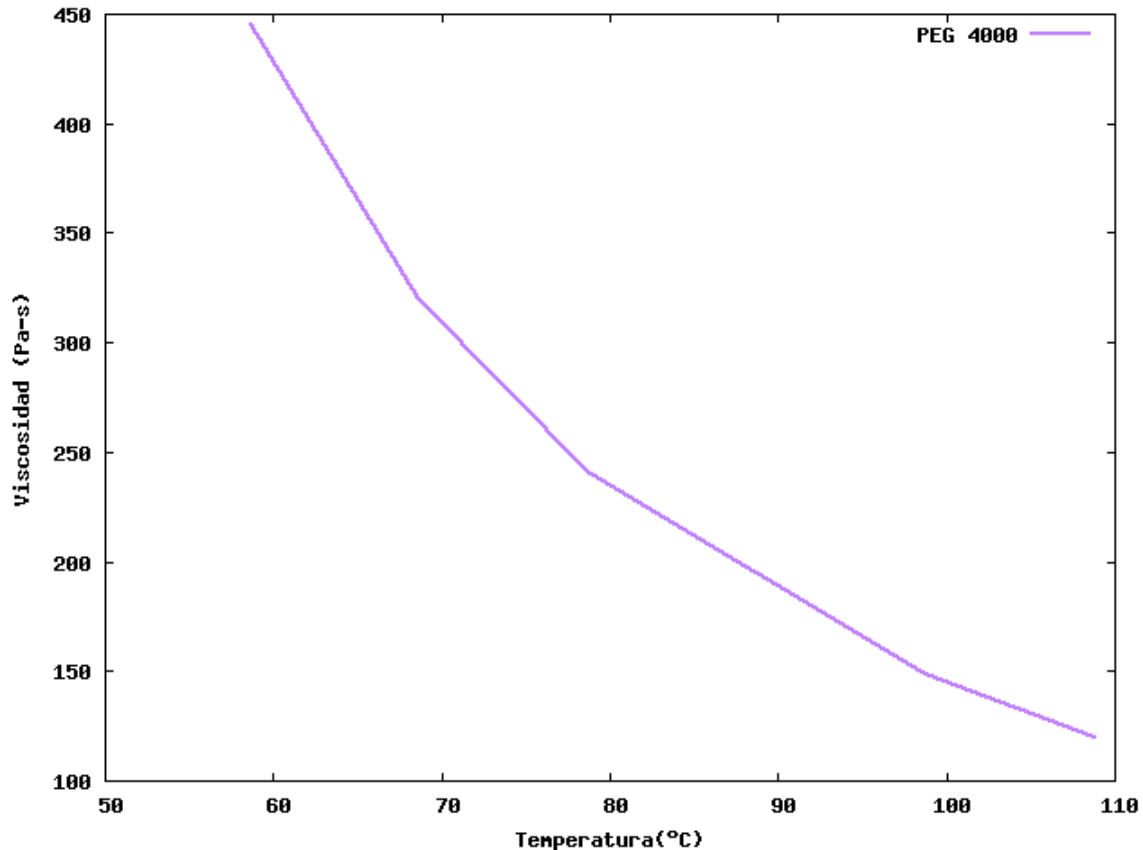


Figura 30. Reograma de viscosidad del polietilenglicol 4000.

Existe disminución de la viscosidad a medida que se incrementa la temperatura. Valores mínimos de temperatura se asocian a una mayor viscosidad. Por lo tanto, para el PEG4000 es necesario incorporar materiales que proporcionen la viscosidad óptima y brinden la estabilidad necesaria para la extrusión.

Se observa alrededor de los 60 °C que la viscosidad es relativamente alta y se aproxima a 450 Pa-s, esto indica el inicio de transición hacia el estado fundido.

Entre 70-90 °C, existe un descenso y se alcanzan valores inferiores alrededor de los 200 Pa-s. Mientras que entre 100-105 °C, la viscosidad disminuye significativamente por debajo de los 150 Pa-s, esto indica que el material se aproxima a un comportamiento más fluido. El PEG4000 se encuentra en estado fundido y procesable alrededor de los 60 °C y, no requiere temperaturas cercanas al comienzo de su degradación térmica (como se mostró en TGA).

La Figura 31 muestra el reograma de viscosidad en función de la tasa de corte del compuesto deshidratado (MCD).

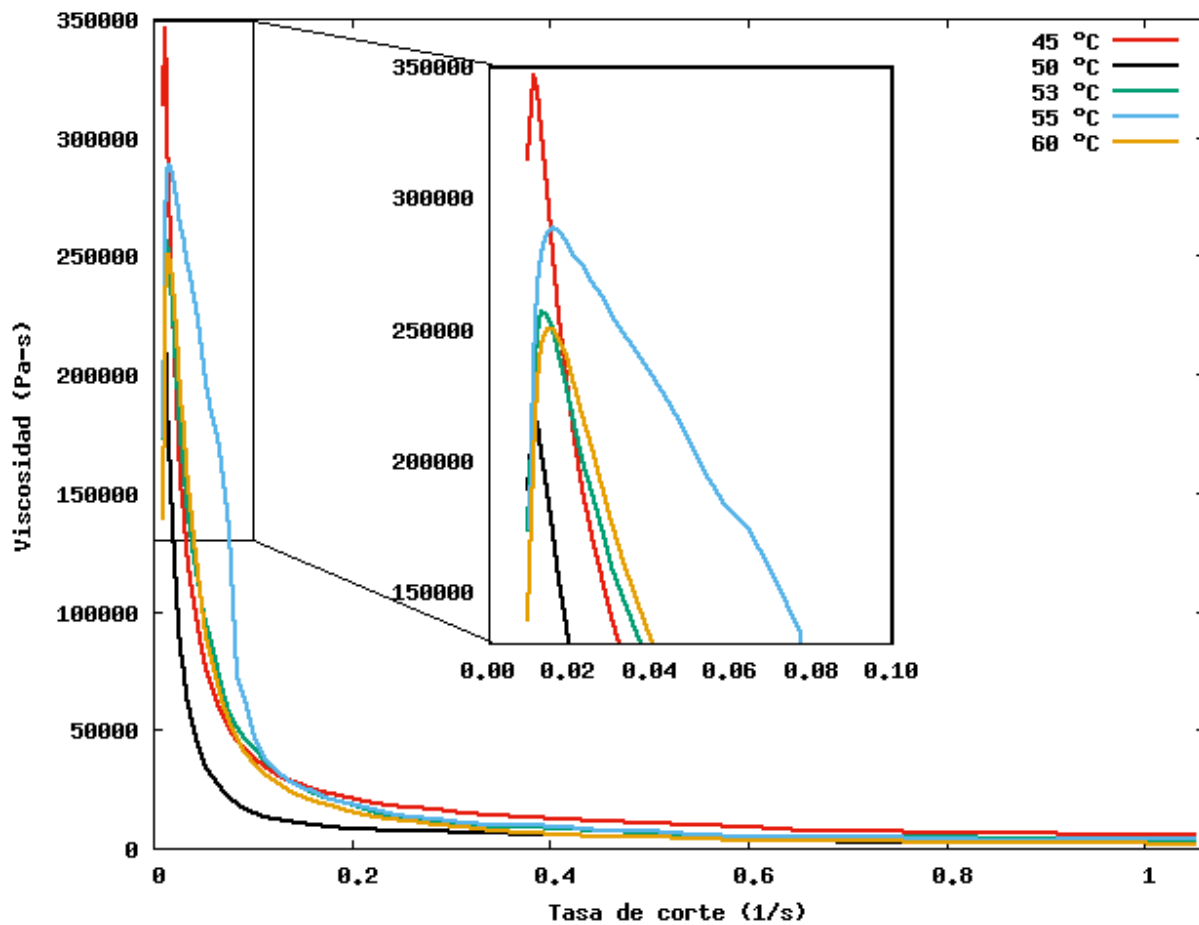


Figura 31. Reograma de viscosidad del material compuesto deshidratado.

Se observa que el material presenta un comportamiento característico de un fluido pseudoplástico, es decir, la viscosidad disminuye con el incremento de la tasa de corte, fenómeno conocido como adelgazamiento por cizallamiento (shear thinning). Este comportamiento es común en materiales poliméricos estructurados, debido a la orientación de las cadenas moleculares en la dirección del flujo bajo esfuerzos de corte [47].

A temperaturas inferiores a 50 °C, el material exhibe viscosidades significativamente más elevadas, alrededor de los 350,000 Pa·s, lo cual indica una resistencia considerable al flujo, efecto de una matriz polimérica altamente estructurada. Conforme la temperatura aumenta entre 50-60 °C, la viscosidad disminuye notablemente, sobre todo en el rango de 0.2 a 1 s<sup>-1</sup>, alcanzando valores de aproximadamente 20,000 Pa·s. Este rango de temperaturas coincide con los resultados obtenidos en el análisis DSC, específicamente con el evento de fusión del PEG.

Los resultados reológicos indican que el incremento de la temperatura favorece la movilidad molecular del compuesto, reduciendo la viscosidad y facilitando su extrusión. En función de estos resultados y, en conjunto con los análisis TGA y DSC, se establece que la temperatura óptima de extrusión para el material compuesto se encuentra en el rango de 55-60 °C; a esta temperatura:

- El PEG4000 (componente principal en la matriz), se encuentra completamente fundido.
- La viscosidad es mínima, lo que permite el procesamiento continuo sin afectar la integridad funcional del material compuesto.
- Se evita la degradación térmica de la gelatina y la celulosa microcristalina.
- La viscosidad de la mezcla permite el flujo y no requiere elevar la presión.

### 3.3 Caracterización estructural

Mediante espectroscopia FTIR se corroboró la composición química estructural de las muestras. La Tabla IV muestra la asignación teórica de los grupos funcionales presentes en la estructura de cada material analizado [48, 49].

**Tabla IV. Asignación de bandas características y tipos de vibración.**

Muestra	Asignaciones			
	Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Unidad de vibración	Tipo de vibración	Grupo funcional
PEG4000	3500-3200	-O-H	Estiramiento	Hidroxilo
	3000-2800	-C-H	Estiramiento	Alquilo
	1470-1350	-C-H	Flexión	Alquilo
	1150-1100	-C-O-C	Estiramiento	Éter
MCC	3500-3300	-O-H	Estiramiento	Hidroxilo
	2900-2800	-C-H	Estiramiento	Alquilo
	1460-1420	-C-H <sub>2</sub>	Flexión	Alquilo
	1370	-C-H	Flexión	Alquilo
	1160	-C-O-C	Estiramiento	Éter
	1060-1030	-C-O	Estiramiento	Anillo de glucosa
	895	-C-H	Flexión fuera del plano	Alquilo
Gelatina	3400-3300	-N-H	Estiramiento	Amida A
	3400-3300	-O-H	Estiramiento	Hidroxilo
	3000-2800	-C-H	Estiramiento	Alquilo
	1660-1640	-C=O	Estiramiento	Amida I estructura
	1560-1540	-N-H	Flexión	Amida II
	1560-1540	-C-N	Estiramiento	Amida II
	1450-1400	-C-H	Flexión	Alquilo
	1300-1230	-C-N	Estiramiento	Amida III
	1300-1230	-N-H	Flexión	Amida III

La Figura 32 corresponde a los espectros infrarrojos de los materiales individuales y la frecuencia en la que se identificaron las señales para cada muestra.

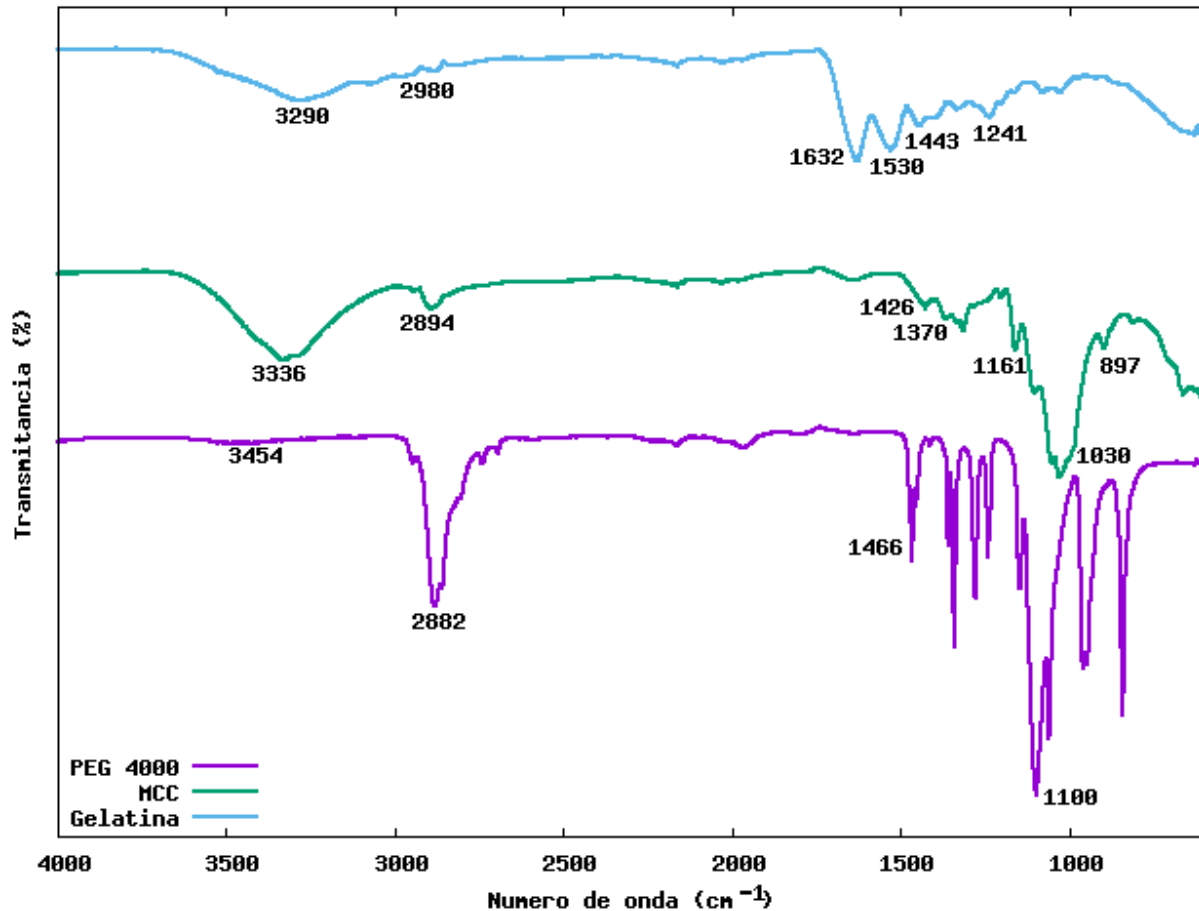


Figura 32. Espectros infrarrojos de materiales individuales.

El espectro del PEG4000 muestra bandas definidas a:

- 3454  $\text{cm}^{-1}$ : correspondiente a la vibración de estiramiento de grupos  $-\text{O}-\text{H}$ , se observa una banda menos pronunciada que indica la presencia de estos grupos hidroxilos libres.
- 2882  $\text{cm}^{-1}$ : banda que indica la vibración de estiramiento  $-\text{C}-\text{H}$  del grupo metileno ( $-\text{C}-\text{H}_2$ ) de la cadena principal.

- 1466  $\text{cm}^{-1}$ : asociada a las vibraciones de flexión (tijera y cabeceo) del  $-\text{C-H}$ .
- 1100  $\text{cm}^{-1}$ : banda intensa y aguda correspondiente al estiramiento asimétrico del enlace éter  $-\text{C-O-C}$  [50].

La celulosa microcristalina mostró bandas típicas de polisacáridos estructurados:

- 3336  $\text{cm}^{-1}$ : banda ancha que corresponde al estiramiento  $-\text{O-H}$  y puede asociarse a enlaces secundarios de tipo puente de hidrógeno.
- 2894  $\text{cm}^{-1}$ : se asocia a la vibración de estiramiento  $-\text{C-H}$  de los grupos metileno presentes en la cadena glucídica.
- 1426  $\text{cm}^{-1}$ : correspondiente a la vibración de flexión del  $-\text{C-H}_2$ .
- 1161-1030  $\text{cm}^{-1}$ : banda intensa que corresponde al estiramiento  $-\text{C-O-C}$  y  $-\text{C-O}$  presentes en los anillos de glucopiranososa.
- 897  $\text{cm}^{-1}$ : asociada a la flexión fuera del plano de los  $-\text{C-H}$  presentes en enlaces  $\beta$ -glicosídicos.

El espectro de la gelatina, una proteína parcialmente hidrolizada del colágeno, muestra señales características que se asocian a los enlaces peptídicos:

- 3290  $\text{cm}^{-1}$ : banda ancha que corresponde al estiramiento  $-\text{N-H}$  de la amida en combinación con la vibración de estiramiento del  $-\text{O-H}$ .
- 1632  $\text{cm}^{-1}$ : asociada a la amida I, se atribuye al estiramiento  $-\text{C=O}$  del enlace peptídico.
- 1530  $\text{cm}^{-1}$ : banda correspondiente a la amida II, se asocia a la flexión de  $-\text{N-H}$  y estiramiento de  $-\text{C-N}$ .
- 1241  $\text{cm}^{-1}$ : banda asociada a la combinación de vibraciones estiramiento  $-\text{C-N}$  y flexión  $-\text{N-H}$ .

La Figura 33 muestra los espectros de los materiales individuales y del material compuesto en dos condiciones: material compuesto hidratado (MC, color anaranjado) y el material compuesto deshidratado (MCD, color amarillo).

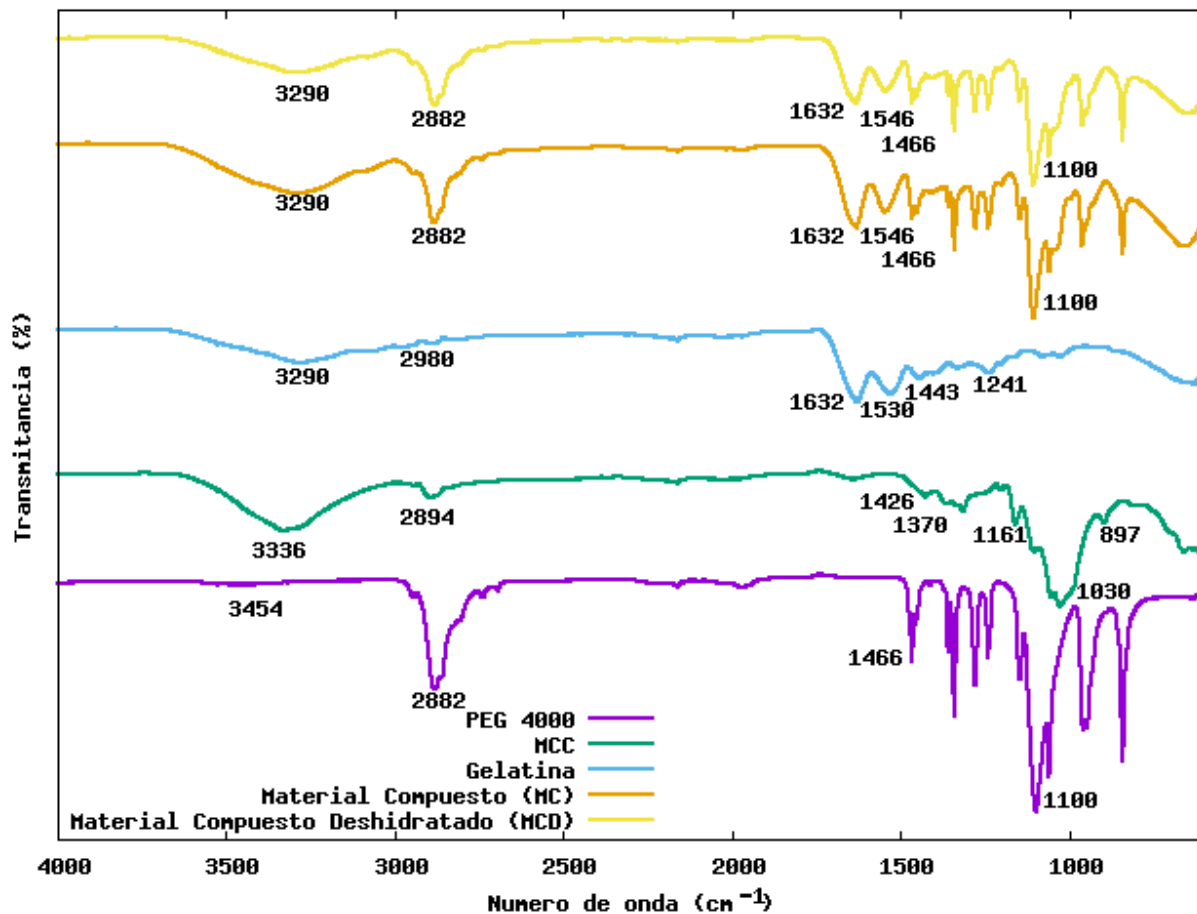


Figura 33. Espectros infrarrojos de materiales individuales y material compuesto.

En la región de 3200-3500 cm<sup>-1</sup> correspondiente a las vibraciones de estiramiento de -O-H y -N-H se observa:

- La banda ancha entre 3290-3454 cm<sup>-1</sup> atribuida al estiramiento -O-H de los grupos hidroxilo (PEG y MCC) y al enlace -N-H (gelatina), se desplaza ligeramente a 3290 cm<sup>-1</sup> y, se observa con mayor definición en comparación con el espectro de la gelatina, esto sugiere la formación de enlaces

secundarios como pueden ser puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo del PEG/MCC y los grupos  $-N-H$  de la gelatina.

En la región de  $2882-2894\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a estiramientos  $-C-H$  alifáticos se observa:

- La banda a  $2882\text{ cm}^{-1}$  identificada en el PEG y la gelatina, se mantiene en ambas muestras de compuesto. Esto indica la presencia de los grupos metileno pertenecientes a la cadena principal del PEG.

En la región de  $1530-1632\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las señales de amidas I y II (estructuras proteínicas) se observan:

- En ambas muestras de compuesto, las bandas asociadas a las vibraciones amida I ( $-C=O$ ) y amida II ( $-N-H$ ) de la gelatina. Esto confirma la incorporación de la gelatina en la matriz. La definición y ligera intensificación de estas bandas en la muestra deshidratada podría atribuirse a una mayor organización molecular posterior a la eliminación de los solventes.

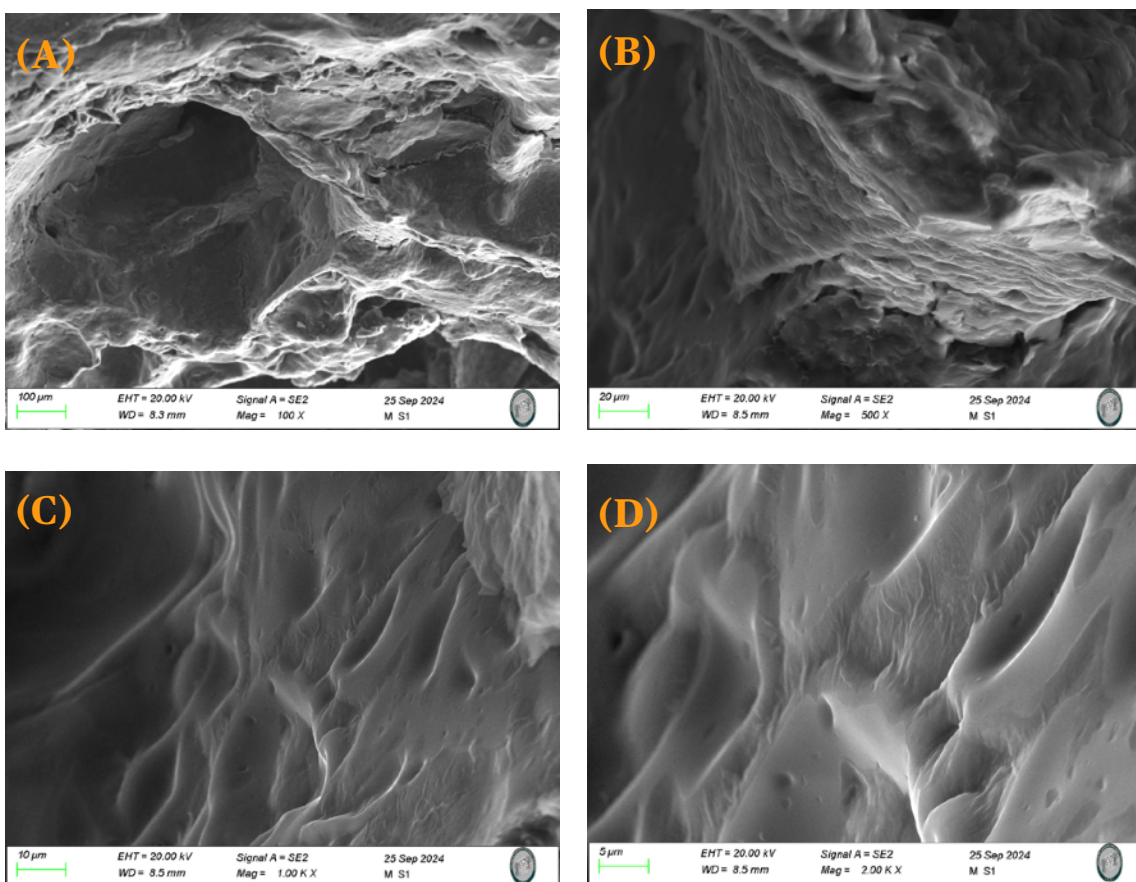
En la región de  $897-1161\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las señales de enlaces glucosídicos y éter pertenecientes a la estructura de la MCC y el PEG, se observa:

- Las bandas intensas en  $1100-1161\text{ cm}^{-1}$ , asociadas a los enlaces  $-C-O-C-$  del PEG y la MCC, se observan sin desplazamiento en ambas muestras del compuesto; esto indica que no hay alteraciones estructurales.
- La banda en  $897\text{ cm}^{-1}$  relacionada con los enlaces  $\beta$ -glucosídicos de la MCC, se diluye en el espectro de los compuestos.

Los resultados obtenidos en este análisis confirman la incorporación de los tres materiales constituyentes en la matriz compuesta, sin modificación química significativa. Algunas bandas características de los materiales individuales (PEG y MCC) podrían estar teniendo un efecto de superposición que puede dificultar la observación individual de las señales en su frecuencia específica en el espectro del material compuesto. Esto se atribuye a la similitud estructural en ambos componentes y la concentración, la cual en el caso de la celulosa microcristalina es mucho menor en comparación con el polietilenglicol, lo cual puede explicar la baja intensidad o ausencia de las bandas características de la MCC. Sin embargo, no se observan nuevas señales, lo que sugiere una interacción física entre los componentes, como pueden ser puentes de hidrógeno.

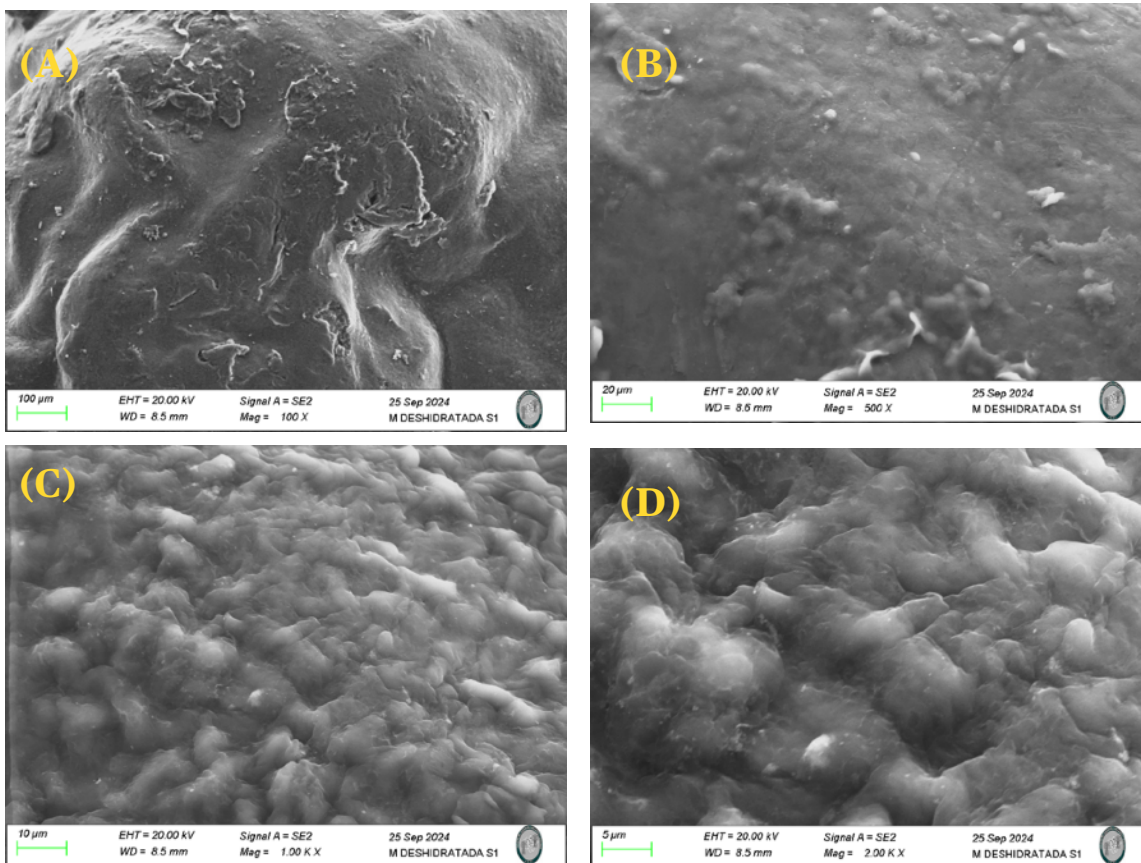
## 3.2 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realizó utilizando el equipo descrito en la sección 2.4.5. El objetivo fue evaluar la microestructura, homogeneidad de la matriz compuesta y el efecto del proceso de deshidratación sobre el material. En las imágenes obtenidas de la muestra hidratada (Figura 34), se observa una superficie heterogénea con algunas zonas lisas y compactas. En (A), obtenida a un aumento de 100x, se aprecian estructuras onduladas y cavidades amplias; esto puede atribuirse a un entrecruzamiento incompleto o distribución no uniforme del PEG en estado semisólido causado por los solventes.



**Figura 34. Micrografías superficiales del material compuesto hidratado. Magnificación: (A) 100x, (B) 500x, (C) 1000x y (D) 2000x.**

En (B) se observa, a 500x de aumento, una estructura con láminas y pliegues poco definidos. A 1000x (C) y 2000x (D), se observan poros y regiones con superficies rugosas, irregularidades topográficas y cavidades; esto se asocia a zonas con presencia de agua o glicerol. El contenido de solventes puede aportar plasticidad y, al mismo tiempo disminuye el grado de compactación u homogeneidad en la matriz. La textura observada se asocia a una distribución que no es completamente uniforme. Esto podría influir negativamente en el comportamiento mecánico y térmico si se procesa el material directamente en este estado. La Figura 35 muestra las micrografías obtenidas para la muestra deshidratada.



**Figura 35. Micrografías superficiales del material compuesto deshidratado.  
Magnificación: (A) 100x, (B) 500x, (C) 1000x y (D) 2000x.**

A un aumento de 100x (A), se observa la morfología continua y con mayor grado de homogeneidad. En (B), la topografía es más compacta y no se observa porosidad a un aumento de 500x.

Las micrografías tomadas a 1000x (C) y 2000x (D), muestran algunas regiones con superficies suaves y, se observan transiciones graduales entre fases sin evidencia de grietas con mayor cohesión entre los componentes.

La deshidratación mejora la morfología del material compuesto; esto favorece la estructura interna y, a su vez, se obtiene una matriz uniforme, compacta y estable para procesarse mediante extrusión. Las irregularidades observadas en las micrografías de la muestra hidratada, indican la importancia del proceso de secado previo al procesamiento térmico. Esto brinda estabilidad mecánica y compatibilidad de las fases durante la extrusión, evitando la formación de cavidades o zonas que propaguen la ruptura del filamento. Los resultados obtenidos en este análisis indican que el material deshidratado es la mejor opción para ser procesado en forma de filamento.

### 3.3 Extrusión del material compuesto

Durante el procesamiento del material se utilizó el equipo extrusor de filamentos EX2 marca Filabot descrito en la sección 2.5.

La tasa de corte es un parámetro fundamental en los procesos de extrusión que determina la velocidad de deformación del material al ser procesado dentro del canal del tornillo. Esta variable permite relacionar las condiciones reológicas del compuesto con los parámetros operativos de la extrusora, tales como la velocidad del tornillo y la geometría del canal.

La ecuación (1), descrita en la sección 1.2.2, es utilizada para estimar la tasa de corte ( $\gamma$ ) durante el procesamiento, considerando las especificaciones técnicas del equipo extrusor equipado con un tornillo de 5/8 in de diámetro ( $D= 15.875$  mm), operando a una velocidad de 23 RPM ( $N= 0.383$  rev/s), y una profundidad del canal ( $H$ ) de 2 mm. Los datos son sustituidos en la ecuación, obteniendo:

$$\gamma = \frac{\pi(0.015875 \text{ m})(0.3833 \text{ rev/s})}{0.002 \text{ m}} = 9.55 \text{ s}^{-1}$$

En esta etapa, el comportamiento de flujo del material en función de la tasa de corte obtenido mediante el análisis reológico toma mayor relevancia. Notablemente, con una tasa de corte igual o mayor a  $0.2 \text{ s}^{-1}$ , la viscosidad se mantiene constante y, por lo tanto, a partir de este valor el flujo es uniforme con menor sensibilidad al esfuerzo cortante.

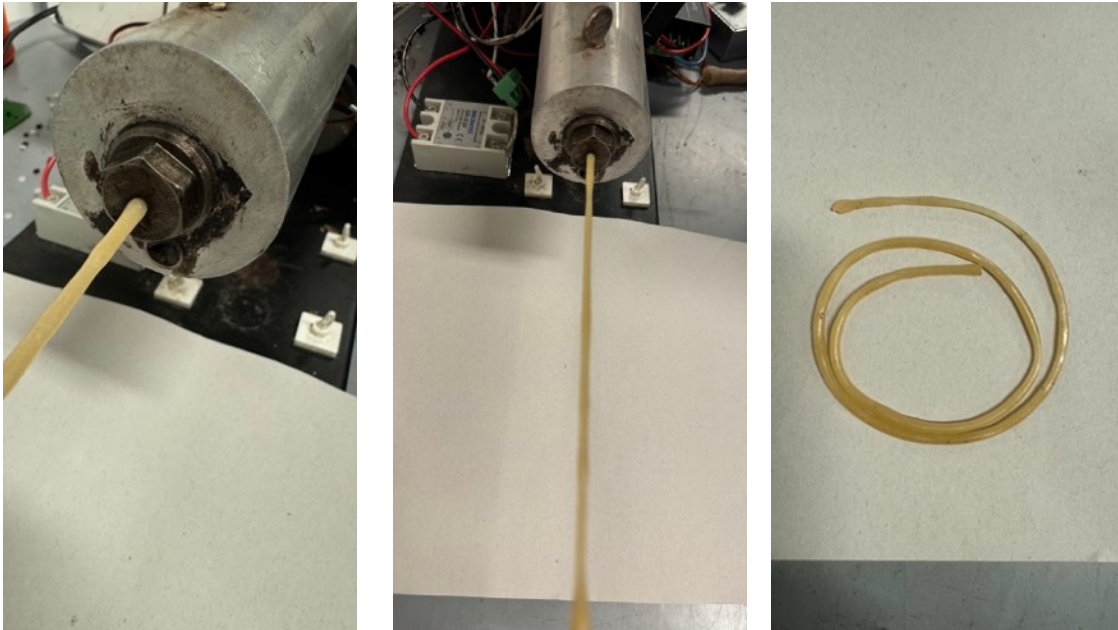
Aunque la tasa de corte calculada para el proceso de extrusión es superior a la aplicada en los ensayos reológicos, ambos valores son coherentes al considerar las diferencias en las condiciones de flujo. En el extrusor, la geometría helicoidal del tornillo y el flujo forzado del material inducen una mayor deformación y cizallamiento que en el reómetro.

En este sentido, la velocidad de extrusión seleccionada experimentalmente (23 RPM) resulta adecuada para alcanzar una tasa de corte estimada de aproximadamente  $9.55 \text{ s}^{-1}$ , valor que se encuentra en la región donde el material reduce su viscosidad con el incremento de la tasa de corte, característica del comportamiento pseudoplástico del material y que garantiza un flujo constante durante la extrusión. Además, la temperatura de procesamiento de  $61 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  se definió a partir del comportamiento reológico y térmico del compuesto, identificándose como la mínima temperatura capaz de reducir la viscosidad sin comprometer la integridad térmica del material.

Los parámetros de extrusión fueron seleccionados considerando los resultados obtenidos durante la caracterización reológica y térmica del material. Además, fueron confirmados de manera experimental, logrando obtener un filamento de apariencia homogénea (Figura 36).

El material mantuvo un estado de fluidez adecuado que permitió la extrusión de forma continua a través de la boquilla; se obtiene un filamento con ligera variación en el diámetro y sin agrietamiento visible.

Al finalizar el proceso, el filamento conservó una apariencia homogénea con buena flexibilidad, lo cual indica un comportamiento viscoelástico favorable para aplicaciones de deposición por manufactura aditiva.



**Figura 36. Filamento obtenido de material compuesto deshidratado.**

Los resultados obtenidos permitieron comprender la relación entre las propiedades térmicas, reológicas, estructurales y morfológicas del material compuesto, así como su comportamiento durante el proceso de extrusión. A partir de este análisis integral, en el siguiente capítulo se presentan las conclusiones derivadas del estudio.

## Conclusiones

---

En conclusión, fue posible desarrollar un material compuesto de polietilenglicol (PEG 4000) incorporando gelatina de piel bovina y celulosa microcristalina (MCC) mediante una metodología en medio agua/alcohol que permitió obtener una matriz homogénea y estructuralmente compatible. La caracterización fisicoquímica evidenció interacciones de naturaleza física entre los componentes, sin formación de nuevas bandas en el espectro infrarrojo, preservando la identidad química de cada constituyente del sistema.

El comportamiento reológico mostró carácter pseudoplástico con estabilidad de la viscosidad a tasas de corte superiores a  $0.2 \text{ s}^{-1}$ , condición favorable para su procesamiento. La estabilidad térmica dentro del intervalo de trabajo permitió su extrusión a  $61 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  y 23 RPM, sin comprometer la integridad estructural del compuesto.

Estos resultados validan la hipótesis planteada al demostrar que la incorporación de gelatina y celulosa microcristalina modifica el comportamiento del PEG 4000 y facilita su extrusión. Se cumple así el objetivo general del estudio al desarrollar un material compuesto viable para su procesamiento, con potencial aplicación en manufactura aditiva.

La aplicación de la ecuación para estimar la tasa de corte durante la extrusión respalda teóricamente los parámetros operativos empleados, confirmando que bajo dichas condiciones se obtiene un filamento flexible, homogéneo y sin fracturas ni porosidad visible.

# Recomendaciones

---

- Aunque se considera que el material compuesto se mantiene unido mediante interacciones físicas, sin presencia de reacciones químicas entre los componentes, es indispensable evaluar su biocompatibilidad y citotoxicidad para validar su aplicación en áreas como la bioingeniería.
- La ligera variación en el diámetro del filamento se atribuye a dificultades en el canal de alimentación durante el proceso de extrusión. Esto se relaciona con el tamaño de partícula del material. Es necesario establecer un método adecuado que permita realizar un corte homogéneo del material.
- Es conveniente evaluar el filamento bajo las técnicas de caracterización utilizadas en el material compuesto, con el fin de verificar si las propiedades térmicas, químicas y estructurales se conservan posterior al procesamiento.
- Una vez validadas sus propiedades, se puede evaluar el filamento como posible insumo en tecnologías de impresión 3D, verificando su desempeño en condiciones reales de fabricación aditiva.
- Es esencial la caracterización mecánica (tensión, compresión, flexión) para determinar su aplicabilidad en áreas específicas de la bioingeniería. Esto permite evaluar su desempeño estructural.
- La modificación de la concentración de cada componente podría adaptar las propiedades físicas, térmicas y mecánicas para aplicaciones específicas.

# Referencias

---

1. Park, S., Rahaman, K. A., Kim, Y.-C., Jeon, H., & Han, H.-S. (2024). Fostering tissue engineering and regenerative medicine to treat musculoskeletal disorders in bone and muscle. *Bioactive Materials*, 40, 345-365. doi.org/10.1016/j.bioactmat.2024.06.022.
2. Zhang, F., & King, M. W. (2020). Biodegradable polymers as the pivotal player in the design of tissue engineering scaffolds. *Advanced Healthcare Materials*, 9(13), e1901358. doi.org/10.1002/adhm.201901358.
3. Kanczler, J. M., Wells, J. A., Gibbs, D. M. R., Marshall, K. M., Tang, D.K.O., & Oreffo, R. O. C. (2020) Bone tissue engineering and bone regeneration. In, *Principles of tissue engineering and bone regeneration*. 5th ed ed. Academic Press, pp. 917-935. doi:10.1016/c2018-0-03818-9.
4. Budharaju, H., Suresh, S., Sekar, M. P., De Vega, B., Sethuraman, S., Sundaramurthi, D., & Kalaskar, D. M. (2023). Ceramic materials for 3D printing of biomimetic bone scaffolds - Current state-of-the-art & future perspectives. *Materials & Design*, 231(112064), 112064. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112064.
5. Shayesteh, N., Taheri, M., Amerinatanzi, A. et al. Metals for bone implants: safety, design, and efficacy. *Bio-manuf Rev* 1, 1 (2016). https://doi.org/10.1007/s40898-016-0001-2.
6. Rifai, A., Weerasinghe, D. K., Tilaye, G. A., Nisbet, D., Hodge, J. M., Pasco, J. A., Williams, L. J., Samarasinghe, R. M., & Williams, R. J. (2023). Biofabrication of functional bone tissue: defining tissue-engineered scaffolds from nature. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 11. https://doi.org/10.3389/fbioe.2023.1185841.

7. Qiao, D., Huang, Y., Hou, X., Ye, F., Wu, K., Jiang, F., Zhao, G., Zhang, B., & Xie, F. (2024). Enhancing thermal stability and mechanical resilience in gelatin/starch composites through polyvinyl alcohol integration. *Carbohydrate Polymers*, 344(122528), 122528. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.122528>.
8. Park, S., Rahaman, K. A., Kim, Y.-C., Jeon, H., & Han, H.-S. (2024). Fostering tissue engineering and regenerative medicine to treat musculoskeletal disorders in bone and muscle. *Bioactive Materials*, 40, 345-365. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2024.06.022>.
9. Liu, S., Yu, J.-M., Gan, Y.-C., Qiu, X.-Z., Gao, Z.-C., Wang, H., Chen, S.-X., Xiong, Y., Liu, G.-H., Lin, S.-E., McCarthy, A., John, J. V., Wei, D.-X., & Hou, H.-H. (2023). Biomimetic natural biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine: new biosynthesis methods, recent advances, and emerging applications. *Military Medical Research*, 10(1). <https://doi.org/10.1186/s40779-023-00448-w>.
10. Zalipsky, S., & Harris, J. M. (1997). Introduction to Chemistry and Biological Applications of Poly(ethylene glycol). En ACS Symposium Series (pp. 1-13). American Chemical Society.
11. Hyldbakk, A., Hansen, T., Hak, S., & Borgos, S. E. F. (2024). Polyethylene glycol (PEG) as a broad applicability marker for LC-MS/MS-based biodistribution analysis of nanomedicines. *Journal of Controlled Release: Official Journal of the Controlled Release Society*, 366, 611-620. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2024.01.016>.
12. Cen, J., Hou, M., & Liu, S. (2023). Discrete polyethylene glycol derivatives as a potent impetus for next-generation biomedicines. *Giant (Oxford, England)*, 15(100169), 100169. <https://doi.org/10.1016/j.giant.2023.100169>.
13. Salehiamin, M., Ghorraishizadeh, S., Habibpour, A., Tafreshi, S., Abolhasani, M. M., Shemiranykia, Z., Sefat, K. K., & Esmaeili, J. (2024). Simultaneous

- usage of sulforaphane nanoemulsion and tannic acid in ternary chitosan/gelatin/PEG hydrogel for knee cartilage tissue engineering: In vitro and in vivo study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 271(Pt 1), 132692. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132692>.
14. Pulidori, E., Micalizzi, S., Koutsomarkos, N., Bramanti, E., Tinè, M. R., Vozzi, G., De Maria, C., Chatzinikolaidou, M., & Duce, C. (2023). Analysis of gelatin secondary structure in gelatin/keratin-based biomaterials. *Journal of Molecular Structure*, 1279(134984), 134984. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.134984>.
  15. Wu, E., Huang, L., Shen, Y., Wei, Z., Li, Y., Wang, J., & Chen, Z. (2024). Application of gelatin-based composites in bone tissue engineering. *Heliyon*, 10(16), e36258. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36258>.
  16. Zhang, Y., & Wang, J. (2024). Current status and prospects of gelatin and its derivatives in oncological applications: Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 274(Pt 1), 133590. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133590>.
  17. Rashid, A. B., Hoque, M. E., Kabir, N., Rifat, F. F., Ishrak, H., Alqahtani, A., & Chowdhury, M. E. H. (2023). Synthesis, properties, applications, and future prospective of cellulose nanocrystals. *Polymers*, 15(20). <https://doi.org/10.3390/polym15204070>.
  18. Alemán-Domínguez, M. E., Giusto, E., Ortega, Z., Tamaddon, M., Benítez, A. N., & Liu, C. (2019). Three-dimensional printed polycaprolactone-microcrystalline cellulose scaffolds: 3D PRINTED POLYCAPROLACTONE-MICROCRYSTALLINE. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, 107(3), 521-528. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34142>.
  19. Smith, W. F. (Ed.). (2006). *Fundamentos de la Ciencia e Ingenieria de Materiales-McGraw-Hill*.

20. Wu, J., et al. (2014). Binding characteristics between polyethylene glycol (PEG) and proteins in aqueous solution. *Journal of Materials Chemistry B*. DOI: 10.1039/C4TB00253A.
21. Harris, J. M., & Chess, R. B. (2003). Effect of pegylation on pharmaceuticals. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2(3), 214-221. DOI: 10.1038/nrd1033.
22. Timasheff, S. N. (1998). Control of protein stability and reactions by weakly interacting cosolvents: The simplicity of the complicated. *Advances in Protein Chemistry*, 51, 355-432. DOI: 10.1016/S0065-3233(08)60286-2.
23. Kazemi-Taskooh, Z., & Varidi, M. (2023). How can plant-based protein-polysaccharide interactions affect the properties of binary hydrogels?. *Food Function*. DOI: 10.1039/D3FO00611E.
24. Hoffman, A. S. (2002). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1), 3-12. DOI: 10.1016/S0169-409X(01)00239-3.
25. Rathore, K. S., & Singh, J. (2012). Effect of organic solvents on structure and function of hydrogels. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 51(3), 555-570. DOI: 10.1080/00222348.2011.594274.
26. Tan, L. J., Zhu, W., & Zhou, K. (2020). Recent progress on polymer materials for additive manufacturing. *Advanced Functional Materials*, 30(43), 2003062. <https://doi.org/10.1002/adfm.202003062>.
27. Tariq, A., Arif, Z. U., Khalid, M. Y., Hossain, M., Rasool, P. I., Umer, R., & Ramakrishna, S. (2023). Recent advances in the additive manufacturing of stimuli-responsive soft polymers. *Advanced Engineering Materials*, 25(21). <https://doi.org/10.1002/adem.202301074>.
28. Alagoz, A. S., & Hasirci, V. (2019). 3D printing of polymeric tissue engineering scaffolds using open-source fused deposition modeling. *Emergent Materials*. doi:<https://doi.org/10.1007/s42247-019-00048-2>.

29. Winarso, R., Anggoro, P. W., Ismail, R., Jamari, J., & Bayuseno, A. P. (2022). Application of fused deposition modeling (FDM) on bone scaffold manufacturing process: A review. *Heliyon*, 8(11), e11701. doi:<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11701>.
30. Sola, A., & Trinchi, A. (2022). *Fused deposition modeling of composite materials*. Woodhead Publishing.
31. Bhushan, B., & Caspers, M. (2017). An overview of additive manufacturing (3D printing) for microfabrication. *Microsyst. Technol.*, 23(4), 1117-1124. doi:<https://doi.org/10.1007/s00542-017-3342-8>.
32. Suamte, L., Tirkey, A., Barman, J., & Jayasekhar Babu, P. (2023). Various manufacturing methods and ideal properties of scaffolds for tissue engineering applications. *Smart Materials in Manufacturing*, 1, 100011. doi:<https://doi.org/10.1016/j.smmf.2022.100011>.
33. Turker, B. (2025). Redesigning FDM platforms for bio-printing applications. *Micromachines*, 16(2). <https://doi.org/10.3390/mi16020226>.
34. Baird, D. G., & Collias, D. I. (2014). *Polymer processing: Principles and design*. Wiley.
35. Denn, M. M. (2008). *Cambridge series in chemical engineering: Polymer melt processing: Foundations in fluid mechanics and heat transfer*. Cambridge University Press.
36. Kalpakjian, S., & Schmid, S. (2005). *Manufacturing, Engineering & Technology* (5a ed.). Pearson.
37. Giles, H. F., Eldridge M. Mount, I. I. I., & Wagner, J. R. (2004). *Extrusion: The definitive processing guide and handbook*. William Andrew Publishing.

38. EX2 filament extruder. (s/f). Filabot. Recuperado el 29 de julio de 2025, de [https://www.filabot.com/products/filabot-original-ex2?srsId=AfmBOop\\_qhyZq4b5vW7Y\\_y4HdYi341zDYB5cFDBwHvDjJTxjstzBCZth](https://www.filabot.com/products/filabot-original-ex2?srsId=AfmBOop_qhyZq4b5vW7Y_y4HdYi341zDYB5cFDBwHvDjJTxjstzBCZth).
39. Zhang, Y., Wang, X., & Liu, X. (2018). Thermal decomposition behavior of polyethylene glycol. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(15), 46092. doi:<https://doi.org/10.1002/app.46092>.
40. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>.
41. Poletto, M., Pistor, V., & Zattera, A. J. (2013). Structural characteristics and thermal properties of native cellulose. *Cellulose*, 20(5), 2533-2541. doi:<https://doi.org/10.1007/s10570-013-0020-9>.
42. Derkach, S. R., Voron'ko, N. G., Sokolan, N. I., Kolotova, D. S., & Kuchina, Y. A. (2019). Thermal properties and structure of gelatin-based films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 139, 1134-1145. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.140>.
43. Sionkowska, A. (2011). Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials. *Progress in Polymer Science*, 36(9), 1254-1276. doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.003>.
44. Kim, H. S., Yang, H. S., Kim, H. J., & Park, H. J. (2004). Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76(2), 395-404. doi:<https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000027814.98148.1f>.
45. Hatakeyama, T., & Hatakeyama, H. (1998). Interaction between water and hydrophilic polymers. *Thermochimica Acta*, 308(1-2), 3-22. doi:[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00325-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00325-0).

46. Cheng, S. Z. D., Chen, J., Wu, Z., & Zhou, C. (2005). Multiple melting behavior of polyethylene glycol and its blends. *Macromolecules*, 38(15), 6265-6274. doi:<https://doi.org/10.1021/ma050357w>.
47. Chhabra, R. P., & Richardson, J. F. (2008). *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
48. Mistry, B. (2009). *Handbook of spectroscopic data: Chemistry - UV, IR, PMR, CNMR and mass spectroscopy*. Oxford Book Company.
49. Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
50. Coates, J. (2000). *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley. doi:<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.